Ірина КОРОТКОВА, Таміла РОМАШКО

Микола МАРЕНИЧ, Олег ХАХЕЛЬ

ХІМІЯ

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

для спеціальності

162 «**Біотехнології та біоінженерія**»

Полтава

2023

УДК 54(075.8)
Х46

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Полтавського державного аграрного університету (протокол № 11 від 21 червня 2023 р.)

Автори: **Короткова І. В.**, кандидат хімічних наук, доцент;
Ромашко Т. П., кандидат хімічних наук, доцент;
Маренич М. М., доктор сільськогосподарських наук, професор;
Хахель О. А., доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

Рецензенти: ***Берест В. П.***, доктор фізико-математичних наук, доцент, завідувач кафедри молекулярної і медичної біофізики Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна;
Хоботова Е. Б., доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету;
Шиян Н. І., доктор педагогічних наук, професор, завідувач кафедри хімії та методики викладання хімії Полтавського національного педагогічного університету імені В. Г. Короленка.

Х46 Хімія : навч. посіб. для спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія» / І. Короткова, Т. Ромашко, М. Маренич, О. Хахель. Полтава : Астрая, 2023. 894 с.

Навчальний посібник призначений для підготовки здобувачів вищої освіти освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр» за спеціальністю 162 Біотехнології та біоінженерія галузь знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія і може бути користним для фахівців, що працюють в галузі вищих навчальних закладів освіти України.

ISBN 978-617-8231-22-4

@ І. Короткова, Т. Ромашко,
М. Маренич, О. Хахель, 2023

ЗМІСТ

ВСТУП 7

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Лекція І. Будова атома. Періодичний закон Д. І. Менделєєва та періодична система хімічних елементів 9

Лекція ІІ. Хімічний зв'язок. Типи хімічного зв'язку 27

Лекція ІІІ. Основні класи неорганічних сполук 33

Лекція ІV. Властивості розчинів неелектролітів та електролітів. Гідроліз солей 42

Лекція V. Основи хімічної кінетики 55

Лекція VI. Будова та властивості комплексних сполук 62

Лекція VII. Окисно-відновні процеси 73

Лекція VIII. Властивості біоелементів 87

Лекція IX. Хімічний склад клітини 101

Лекція X. Роль макро- та мікроелементів в житті рослин 108

Лабораторна робота І. Будова атома. Хімічний зв'язок 120

Лабораторна робота ІІ. Основні класи неорганічних сполук 127

Лабораторна робота ІІІ. Основи хімічної кінетики 131

Лабораторна робота ІV. Окисно-відновні процеси 136

Лабораторна робота V. Комплексні сполуки 140

Лабораторна робота VI. Гідроліз солей 143

Тестові завдання 147

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Лекція І. Класифікація органічних сполук. Типи і механізми хімічних реакцій органічних сполук 162

Лекція ІІ. Насичені та ненасичені вуглеводні. Алкани, алкени, алкіни, дієнові сполуки 173

Лекція ІІІ. Ароматичні вуглеводні (арени) 187

Лекція ІV. Оксигеновмісні органічні сполуки: спирти, феноли, етери 202

Лекція V. Карбонільні сполуки. Альдегіди й кетони 213

Лекція VI. Карбонові кислоти 229

Лекція VII. Біохімічні сполуки. Вуглеводи 247

Лекція VIII. Біохімічні сполуки. Ліпіди 265

Лекція IX. Амінокислоти. Білки 278

Лекція X. Нуклеїнові кислоти 305

Лекція XI. Гетероциклічні сполуки 313
Лекція XII. Алкалоїди 327
Лабораторна робота I. Методи виділення та очистки органічних сполук 334
Лабораторна робота II. Методи добування та вивчення властивостей насичених та ненасичених органічних сполук 343
Лабораторна робота III. Будова, методи добування та властивості аренів 346
Лабораторна робота IV. Оксигеновмісні органічні сполуки 349
Лабораторна робота V. Карбонільні сполуки. Альдегіди, кетони 353
Лабораторна робота VI. Карбонові кислоти та їх похідні 357
Тестові завдання 361

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
Лекція I. Вступ. Предмет і завдання аналітичної хімії 373
Лекція II. Загальна характеристика, якісні реакції та хід аналізу катіонів I–III аналітичних груп 381
Лекція III. Загальна характеристика, якісні реакції та хід аналізу катіонів IV аналітичної групи 389
Лекція IV. Загальна характеристика, якісні реакції та хід аналізу катіонів V аналітичної групи 398
Лекція V. Загальна характеристика, якісні реакції та хід аналізу катіонів VI аналітичної групи Cu^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} 404
Лекція VI. Аніони 414
Лекція VII. Класифікація методів кількісного аналізу. Гравіметричний аналіз 430
Лекція VIII. Титриметричний аналіз. Класифікація методів 443
Лекція IX. Кислотно-основне титрування 453
Лекція X. Комплексиметричне титрування 462
Лекція XI. Методи окисно-відновного титрування 469
Лекція XII. Фізико-хімічні та електрохімічні методи аналізу 482
Лекція XIII. Оптичні методи аналізу. Рефрактометрія. Поляриметрія. Люмінесцентний аналіз 493
Лекція XIV. Оптичні методи аналізу. Молекулярний спектральний аналіз 503
Лекція XV. Оптичні методи аналізу. Атомно-абсорбційна спектроскопія 516
Лекція XVI. Хроматографічні методи аналізу 523
Лабораторна робота I. Катіони I–III аналітичних груп 541

Лабораторна робота II. Катіони IV–VI аналітичних груп 552
Лабораторна робота III. Аніони I–III аналітичних груп 567
Лабораторна робота IV. Кількісний аналіз. Кислотно-основне титрування 578
Лабораторна робота V. Окисно-відновне титрування. Перманганатометрія 584
Лабораторна робота VI. Комплексонометричне титрування 590
Лабораторна робота VII. Фотоелектроколориметрія 594
Тестові завдання 601

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Лекція I. Вступ. Предмет фізичної і колоїдної хімії та її значення. Будова речовини. Агрегатні стани речовини 636
Лекція II. Основи хімічної термодинаміки та термохімії 653
Лекція III. Хімічна кінетика і каталіз 666
Лекція IV. Властивості розчинів неелектролітів 690
Лекція V. Властивості розчинів електролітів. Буферні системи 699
Лекція VI. Електропровідність розчинів електролітів 710
Лекція VII. Електрохімічні процеси 718
Лекція VIII. Поверхневі явища. Сорбція 731
Лекція IX. Колоїдні системи, їх класифікація, способи добування та очищення колоїдних систем 742
Лекція X. Молекулярно-кінетичні, оптичні та електричні властивості колоїдних систем 749
Лекція XI. Стійкість і коагуляція колоїдних систем 757
Лекція XII. Властивості розчинів високомолекулярних сполук 768
Лабораторна робота I. Визначення теплового ефекту розчинення кристалічної речовини 776
Лабораторна робота II. Дослідження кінетики розкладання тіосульфатної кислоти 784
Лабораторна робота III. Визначення концентрації хрому в ґрунтовому розчині фотоелектроколориметричним методом 792
Лабораторна робота IV. Вимірювання інтенсивності люмінесценції розчину рибофлавіну 802
Лабораторна робота V. Визначення буферної ємності ґрунтового розчину 809
Лабораторна робота VI. Потенціометричний метод дослідження властивостей розчинів електролітів 816

Лабораторна робота VII. Визначення ступеня і константи дисоціації оцтової кислоти за методом електропровідності 823
Лабораторна робота VIII. Дослідження адсорбції оцтової кислоти ґрунтом 830
Лабораторна робота IX. Утворення і властивості колоїдних розчинів 837
Лабораторна робота X. Визначення розміру частинок дисперсних систем методом спектру мутності 843
Лабораторна робота XI. Визначення ізоелектричної точки желатини за залежністю ступеня набухання та мутності від pH середовища 852
Лабораторна робота XII. Визначення молекулярної маси полімеру віскозиметричним методом 858
Тестові завдання 866
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 881
ДОДАТКИ 884

ВСТУП

Біотехнологія – одна з найдавніших і, водночас, одна з наймолодших наук і галузей промисловості, яка у другій половині XX і на початку XXI століття зазнала бурхливого розвитку. Як самостійна наука сформувалась на базі молекулярної біології, клітинної та генної інженерії, широкого використання методів мікробіології, хімії, фізіології та інших наук. Біотехнологія відкриває нові перспективи перед людським розумом, дозволяє те, що не під силу природі – переміщення генів між рослинами, тваринами і мікроорганізмами.

Завдання фахівців з біотехнології – залучати живі біологічні організми, їх системи і процеси, застосовуючи наукові методи генної інженерії з метою створення нових сортів рослин, продуктів, вітамінів, біологічно-активних речовин, лікарських препаратів. Існуючий в Україні попит на біотехнологічні послуги з кожним роком зростає, а ринок праці потребує все більшої кількості висококваліфікованих кадрів, здатних вирішувати не лише типові задачі діяльності на підприємствах та установах різного профілю, але й ефективно поєднувати наукові дослідження з прикладними розробками. Однією з сучасних освітніх проблем є підготовка фахівців, здатних застосувати новітні хімічно-біотехнологічні методи під час роботи в дослідницьких та контрольно-діагностичних лабораторіях, а також на біотехнологічних підприємствах різного підпорядкування.

Важливу роль у базовій підготовці фахівця з біотехнології мають освітні компоненти хімічного напрямку, які створюють підґрунтя для вивчення і розуміння біотехнологічних і мікробіологічних процесів, генної інженерії, продуктами яких є різноманітні неорганічні та органічні речовини.

В курсі «Неорганічної хімії» здобувачі вищої освіти вивчають властивості, структуру та реакції неорганічних сполук, форми взаємодії між ними та їх практичне використання. Неорганічна хімія допомагає розуміти й видозмінювати властивості різних сполук, а також розробляти нові матеріали та технології.

Вивчаючи «Органічну хімію» студенти набувають знань щодо механізмів та умов реакцій органічних сполук, які можуть бути використані для синтезу нових біологічно активних сполук з певними властивостями, біомолекул, що відіграють важливу роль у життєдіяльності рослинних організмів.

«Аналітична хімія» дозволяє отримати теоретичний базис та практичні навички щодо методів дослідження хімічних речовин та матеріалів, контролю їх якості та безпеки, дає можливість визначати склад та концентрацію речовин в зразках різного походження. Вона включає в себе розробку та використання

методів вимірювання та аналізу природних та штучно створених сполук, таких як стимулятори росту рослин, харчові продукти, виконувати на сучасному рівні дослідження рослинних та водних об'єктів, ґрунтів тощо.

В курсі «Фізичної та колоїдної хімії», звертаючись до М. Ломоносова, студенти вивчають «…на основі положень та дослідів фізичних, що відбувається під час хімічних перетворень в складних тілах», тобто дана наука дає можливість вивчати фізичні властивості та поведінку природних та біологічно модифікованих об'єктів, зосереджуючись на фундаментальних законах фізики та математики.

Отже, сучасний фахівець-біотехнолог повинен мати не тільки відповідний обсяг теоретичних знань з хімічних дисциплін, а й бути орієнтованим на майбутню галузеву діяльність, вміти практично реалізовувати набуті знання у розв'язанні загальних, локальних і регіональних технологічних проблем, вміти самостійно аналізувати, діагностувати і моделювати біотехнологічні процеси та управляти ними. В цілому методика викладання хімічних дисциплін, організація навчального процесу, навчально-методичне забезпечення спрямовані на формування фахових компетентностей і успішності в подальшому вивченні як фундаментальних основ біотехнології, так і діючих прикладних біотехнологій, і, в підсумку, під час роботи за фахом.

Вважаємо, що представлений навчальних посібник буде корисним при вивченні хімічних дисциплін здобувачами вищої освіти, що навчаються за спеціальністю 162 Біотехнології та біоінженерія, та сприятиме формуванню якісних та ґрунтовних знань.

Колектив авторів

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

ЛЕКЦІЯ І

ТЕМА: БУДОВА АТОМА. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА ТА ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Мета: Сформувати уявлення про будову атома; засвоїти поняття «квантове число», «електронна формула», принцип Паулі, правило Гунда, порядок складання електронних формул атомів.

Навчальні питання:

1. Історія розвитку уявлень про будову атома. Моделі будови атома. Поняття про елементарні частинки.
2. Квантові числа як характеристика стану електрона в атомі.
3. Багатоелектронні атоми. Принцип Паулі. Правило Гунда. Правило Клечковського.
4. Будова атомних ядер. Радіоактивність. Типи радіоактивного випромінювання.
5. Періодичний закон Д. І. Менделєєва та Періодична система хімічних елементів.
6. Зміна розміру атомів у періодах і групах Періодичної системи.
7. Енергетичні характеристики атомів хімічних елементів.

1. Історія розвитку уявлень про будову атома. Моделі будови атома. Поняття про елементарні частинки.

Весь навколишній світ складається із речовин. У природі речовини бувають прості та складні. Прості речовини складаються із однорідних атомів якого-небудь елемента.

Атом – це найменша хімічно неподільна електронейтральна частинка хімічного елемента, яка зберігає його хімічні властивості.

Всі речовини складаються із атомів, але атом не є найменшою неподільною складовою частиною речовини, а складається із великої кількості більш дрібних, так званих елементарних частинок, які мають різну природу та властивості.

Найбільш важливими із декількох сотень відомих елементарних частинок, які визначають властивість елемента, є протони, нейтрони, електрони та позитрони.

Протони (p) – це частинки, які мають масу, що дорівнює 1 (1 вуглецева

одиниця (в.о.), та елементарний позитивний заряд величиною у $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ електростатичних одиниць.

Нейтрони (n) – частинки, що не мають заряду, мають масу, яка дорівнює 1 в.о.

Електрони (e^-) – частинки, які мають негативний електричний заряд, рівний за величиною заряду протона і масу, рівну 1/1840 частині маси протона ($9{,}1 \cdot 10^{-28}$ г).

Позитрони (e^+) – частинки, які мають позитивний заряд, рівний за величиною заряду електрона, і такої ж величини масу.

Елементарна частинка	Заряд	Маса, в.о.
Нейтрон, n	не має	1
Протон, p	+1	1
Електрон, e	-1	1/1840
Позитрон, e^+	+1	1/1840

Відкриття електрону відбулося у 1897 році, його винайшов англійський фізик **Дж. Томсон.**

Електрон – це елементарна частинка, що має найменший в природі негативний заряд: $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл і масу $m_e = 9{,}1095 \cdot 10^{-28}$ г.

З того часу розпочались спроби створити модель будови атома. Першу модель запропонував **Дж. Томсон** (1903 р.). Він вважав, що атом складається з позитивно зарядженого ядра, рівномірно розподіленого по всьому об'єму атома та електронів, що коливаються всередині цього ядра.



Дж. Томсон
1856–1940 рр.

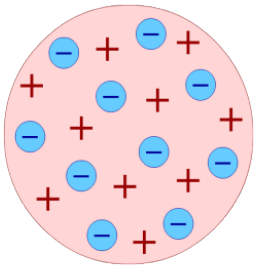
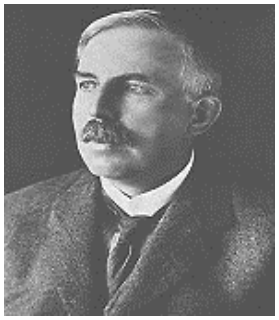


Рис. 1. Будова атома за Дж. Томсоном

На основі вивчення явища радіоактивності англійський фізик **Е. Резерфорд** розробив ядерну модель будови атома. Згідно з цією моделлю, атом складається із позитивно зарядженого ядра, в якому знаходяться протони, нейтрони та інші елементарні частинки, а навколо ядра обертаються негативно заряджені електрони. Розрахунки діаметрів атома та ядра показали, що вони відповідно складають 10^{-8} і 10^{-12}–10^{-14} см.



Е. Резерфорд
1871–1937 рр.



Рис. 2. Будова атома за Е. Резерфордом

З дослідів Е. Резерфорда було встановлено, що заряд ядра чисельно дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі Д. І. Менделєєва (фізичний зміст порядкового номера). Сумарний негативний заряд електронів дорівнює позитивному заряду ядра.

Оскільки атом – електронейтральна частинка, тоді він має таку ж саму кількість негативно заряджених частинок – електронів, як і протонів, тобто сумарний негативний заряд електронів дорівнює позитивному заряду ядра.

Електрони безперервно обертаються навколо ядра по орбітах, які розташовані на енергетичних рівнях і підрівнях.

Елементи відрізняються один від одного кількістю елементарних частинок, з яких складається атом. Електрони утворюють так звану електронну оболонку атома. Так найпростіший елемент Гідроген можна уявити як елемент, що має позитивно заряджене ядро +1, навколо якого обертається один електрон (-1) (Рис. 3).

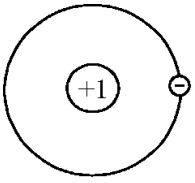


Рис. 3. Ядерна модель будови атома гідрогену

Електрони утримуються в атомі на певній відстані від ядра завдяки дії двох сил: сили електростатичного тяжіння ядра, яка утримує їх в позитивному електричному полі, та відцентрової сили, що виникає в результаті обертання електрона навколо ядра з величезною швидкістю. Рівновага цих двох сил не дає можливості електрону впасти на ядро або відірватись від атома. Постійно рухаючись, електрони заповнюють певну частину простору навколо ядра, утворюючи електронну оболонку атома, яка складається з енергетичних рівнів та підрівнів.

Максимальна кількість електронів, які можуть перебувати на енергетичному рівні, визначається за формулою:

$$N = 2n^2,$$

де n – порядковий номер енергетичного рівня.



Н. Бор
1875–1962 рр.

Наступну модель будови електронної оболонки атома, спираючись на ядерну модель Е. Резерфорда і квантову теорію світла Планка, запропонував датський фізик **Нільс Бор** у 1913 році.

Рух елементарних частинок, що мають дуже незначні величини маси і швидкості, близькі до швидкості світла, не підкоряється законам класичної механіки Ньютона. Для характеристики поведінки мікрочасток була застосована квантова механіка Планка, основу якої складає уявлення про дискретність руху та випромінювання енергії, що відбувається не безперервно, а порціями, так званими, квантами енергії.

Енергія кожної такої порції випромінювання залежить від частоти коливання у відповідності з формулою:

$$E = h\nu,$$

де h – стала Планка, що дорівнює $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

ν – частота коливання, яка залежить від довжини хвилі випромінювання λ ($\nu = 1/\lambda$).

Н. Бор, застосувавши основні положення квантової механіки, розрахував можливі орбіти руху електрона в атомі Гідрогену. Згідно з розрахунками Н. Бора, можливі радіуси руху електронів у атомі Гідрогену відносяться як квадрати цілих чисел:

$$1^2 : 2^2 : 3^2 : \ldots : n^2.$$

Ці радіуси відповідають, так званим, енергетичним рівням, які визначають величину енергії електрона. Чим далі знаходиться енергетичний рівень від ядра, тим вища його енергія. Найменша енергія у електрона, що рухається на першому рівні, із збільшенням порядкового номера рівня енергія електрона зростає.

Дана модель базується на основних постулатах (постулати Н. Бора):

- електрони можуть обертатися навколо ядра не по будь-яких, а тільки по деяких певних колових (стаціонарних) орбіталях;
- електрон, що обертається по стаціонарній орбіталі, не випромінює і не поглинає електромагнітної енергії;
- випромінювання (поглинання) енергії відбувається під час переходу електрона з однієї стаціонарної орбіталі на іншу.

Тобто, при обертанні на найближчому до ядра рівні електрон не випромінює енергію і атом знаходиться у, так званому, **нормальному** (основному) стані. Електрони можуть переходити на більш високий енергетичний рівень при одержанні енергії ззовні у кількості, яка відповідає різниці енергій рівнів. Наприклад, для переходу з рівня 1 на рівень 2 різниця енергії складає:

$$\Delta E = E_2 - E_1.$$

Атом, у якому електрон перейшов на більш високий енергетичний рівень знаходиться у так званому **збудженому** стані.

При зворотному переході електрону на попередній рівень енергія його випромінюється і атом знову переходить у нормальний (основний) стан. Відповідно до цих уявлень електронна оболонка атома заповнюється електронами поступово, починаючи з першого рівня.

Недоліком моделі Н. Бора є те, що вона не могла пояснити, де знаходиться електрон в процесі переходу з однієї орбіталі на іншу.

У 1925 році австрійський фізик **Ервін Шредінгер** в межах квантової механіки для опису стану електрону в багатоелектронному атомі запропонував рівняння, що пов'язує енергію електрону з просторовими координатами і, так званою, хвильовою функцією.

$\widehat{H}Y = EY$ – рівняння **Е. Шредінгера,** де E – енергія електрону, яка визначається за формулою $E = \frac{h^2}{8ml^2}n^2$.



Е. Шредінгер
1887–1961 рр.

2. Квантові числа як характеристика стану електрона в атомі.

Для опису стану електрона в атомі на основі основних положень квантової механіки було запропоновано чотири квантові числа, які мають суворо визначені величини.

Головне квантове число (n) характеризує енергетичний рівень (розміри, енергію), на якому перебуває електрон, тобто значення енергії не можуть бути довільними, а визначаються числом ***(n)***. Стан електрону в атомі, що характеризується певним значенням ***n,*** називається ***енергетичним рівнем.***

Головне квантове число (n) може мати значення ряду цілих чисел від **1 до** ∞**.**

Відповідно енергетичні рівні позначаються великими літерами латинського алфавіту, починаючи з К (К, n = 1; L, n = 2; M, n =3 і т. ін.).

Побічне квантове число (орбітальне) l – характеризує форму орбіталі, по якій рухається електрон. Його значення також не можуть бути довільними, а залежать від головного квантового числа ***n.*** Побічне квантове число може приймати значення **0 до n–1.**

Стан електрону в атомі, що визначається певним значенням ***l*** – називається ***енергетичним підрівнем.***

На енергетичному рівні електрони можуть обертатись як по кругових, так і по еліптичних орбітах. В цьому випадку запас їх енергії буде відрізнятись. Отже, в межах рівня є енергетичні підрівні.

Орбітальне квантове число вказує на можливу кількість підрівнів на енергетичному рівні. Підрівні позначаються малими літерами латинського алфавіту: **s**, **p**, **d**, **f**.

Отже, на 1 енергетичному рівні (n = 1), орбітальне число буде мати значення $\boldsymbol{l} = n - 1 = 0$, тобто одне значення і тому на першому енергетичному рівні буде тільки один підрівень – **s**.

На другому рівні (n = 2) $\boldsymbol{l} = 0$ підрівень s,
$\boldsymbol{l} = 1$ підрівень p.

На третьому рівні (n = 3) $\boldsymbol{l} = 0$ підрівень s,
$\boldsymbol{l} = 1$ підрівень p,
$\boldsymbol{l} = 2$ підрівень d.

Кожному значенню $\boldsymbol{l}$ відповідає своя форма орбіталі:
при $\boldsymbol{l} = \mathbf{0}$ орбіталь має форму сфери (**s**-орбіталь),
при $\boldsymbol{l} = \mathbf{1}$ – форму гантелі (**p**-орбіталь) і т. ін.

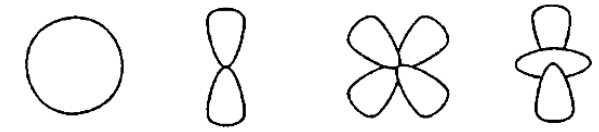


Рис. 4. Форми електронних орбіталей

Магнітне квантове число (m) – характеризує орієнтацію електронної хмари у просторі. Кожному значенню $\boldsymbol{l}$ відповідає $(2\boldsymbol{l} + 1)$ значень $\boldsymbol{m}$, тобто можливих орієнтацій електронної хмари у просторі. ***Магнітне квантове число m*** може приймати значення від $\boldsymbol{-l}$ до $\boldsymbol{+l}$, включно 0.

Так, для підрівня **s** побічне квантове число має тільки одне значення, $\boldsymbol{l} = 0$; магнітне буде мати теж одне значення, отже, на цьому підрівні може існувати лише одна орбіталь.

На підрівні ***p*** магнітне квантове число має три значення +1, 0, -1, на цьому підрівні можуть бути три орбіталі.

Відповідно для підрівня ***d*** число значень магнітного числа буде п’ять (+2, +1, 0, -1, -2), отже і орбіталей може бути п’ять.

Спінове квантове число s (від англійського слова «spin» – веретено, обертання навколо власної осі) показує, що електрон може обертатись і навколо власної осі. Таких можливих напрямків обертання існує тільки два: за та проти годинникової стрілки, отже, квантова механіка дає два значення спіну електрона +1/2 та -1/2. Обертання електрона навколо власної осі подібне до руху електричного

струму по замкнутому контуру і викликає появу магнітного поля, силові лінії якого будуть спрямовані у просторі за правилом гвинта (правило буравчика).

Таким чином, стан електрону в атомі, що визначається певними значеннями ***n***, ***l***, ***m***, тобто певними розмірами, формою та орієнтацією в просторі електронної хмари називається ***атомною електронною орбіталлю.***

3. Багатоелектронні атоми. Принцип Паулі. Правило Гунда. Правило Клечковського.

Для складання електронних формул використовують три правила, за якими, згідно з сучасною теорією будови атома, утворюються електронні оболонки атомів.

Перше правило – принцип Паулі. В багатоелектронних атомах на електрон діє не тільки ядро, але й інші електрони, що необхідно враховувати. Для опису стану електрону в таких атомах користуються **принципом Паулі**: *в атомі не може бути двох електронів з однаковим набором* всіх чотирьох *квантових чисел. Кожна атомна орбіталь може бути зайнята лише двома електронами з протилежно спрямованими спінами.*

За цим принципом можна розрахувати максимальне число електронів на орбіталі, підрівні, рівні. На енергетичному **рівні**: $N = 2n^2$, де n – головне квантове число.

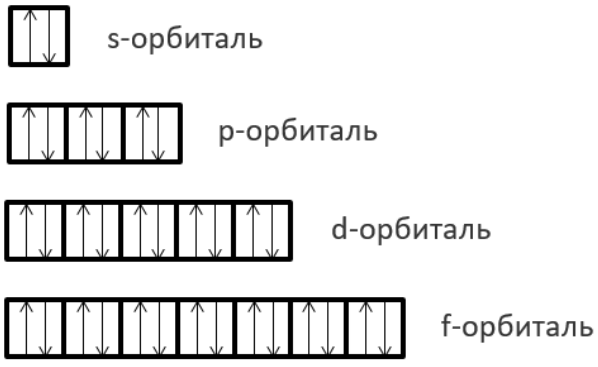
На енергетичному **підрівні**:

l = 0 s-підрівень m = 0, тобто 1 атомна орбіталь, максимальна *кількість* електронів – 2;

l = 1 p-підрівень m = -1; 0; +1, тобто 3 атомні орбіталі, максимальна *кількість* електронів – 6;

l = 2 d-підрівень m = -2; -1; 0; +1; +2, тобто 5 атомних орбіталей, максимальна *кількість* електронів – 10;

l = 3 f-підрівень m = -3; -2; -1; 0; +1; +2; +3, тобто 7 атомних орбіталей, максимальна *кількість* електронів – 14.



Друге правило – правило Гунда. Дане правило визначає послідовність

заповнення електронами атомних орбіталей і формулюється: стійкому стану атома відповідає таке розташування електронів в межах енергетичного підрівня, при якому значення сумарного спіну атома буде максимальним. Тобто, при заповненні електронами атомних орбіталей в межах підрівня, електрони розташовуються спочатку по одному, а потім заповнюють енергетичні комірки по два, тобто таким чином, щоб їх сумарний спін був максимальний.

Існує зручна для розуміння можливих хімічних властивостей елементів, форма запису електронних формул у вигляді енергетичних комірок. Енергетична комірка схематично позначається клітинкою. Для комірки маємо три квантові числа ***n***, ***l***, ***m***, що є координатами певної орбіти, на якій обертається електрон в атомі. Електрони в цих комірках показують відповідними стрілками, спрямованими вгору ↑ та ↓. Ці стрілочки показують напрямок магнітних силових ліній (спін) електронів, а їх кількість відповідає кількості електронів на орбіталі. Так, для атома водню електронній формулі $\mathbf{1s^1}$ відповідає одна комірка, на підрівнях ***p*** і ***d*** кількість орбіталей, відповідно 3 та 5.

Третє правило **–** правило найменшого запасу енергії ***(правило Клечковського).***

В багатоелектронних атомах заповнення електронами атомних орбіталей повинно відбуватися в напрямку збільшення суми (***n + l***):

1s<2s<2p<3s<3p<4s<3d<4p<5s<4d<5p<6s<4f≈5d<6p<7s<5f≈6d<7p.

При однаковому значенні суми (***n + l***) заповнення орбіталей відбувається в напрямку збільшення ***n***.

Таким чином, ***електронна формула*** – це запис, який показує скільки електронів міститься на орбіталях атома елемента

Наприклад, елемент № 1 гідроген Н має в ядрі один протон (тобто заряд ядра +1), відповідно навколо ядра на ***s***-підрівні першого рівня обертається один електрон:

№ 1 Н $1s^1$;

у гелію заряд ядра +2 і навколо ядра обертаються два електрони:

№ 2 Не $1s^2$.

Це максимальна кількість електронів, яка може бути на першому рівні, і, зокрема, на ***s***-підрівні. Отже, перший період періодичної системи не може мати більше двох елементів.

При збільшенні порядкового номера елементів буде збільшуватись як позитивний заряд ядра, так і кількість електронів, що обертаються навколо нього. Але ці електрони вже будуть заповнювати підрівні наступного енергетичного рівня.

Наприклад:

$_{1}$Н I період, $1s^1$;

$_{3}$Li II період, $1s^2 2s^1$;

$_{17}$Cl III період, VII група, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$;

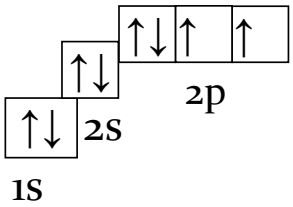
$_{23}$V IV період, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$;

$_{38}$Sr V період, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$;

$_{57}$La VI період, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1$.

Графічна електронна формула для атома Оксигену:

$_{8}$O II період, VI група, $1s^2 2s^2 2p^4$



Хімічна активність елементів визначається їхньою здатністю втрачати чи приєднувати електрони. Кількісно це оцінюється наступними характеристиками:

Енергія іонізації – це мінімальна енергія, необхідна для відриву електрона від незбудженого атома.

Спорідненість до електрона – це енергія, що виділяється в разі приєднання електрона до нейтрального атома.

Електронегативність – це умовна величина, що характеризує здатність атомів у хімічних сполуках відтягнути до себе електрони.

Елементи з високими значеннями електронегативності – типові неметали; елементи з найменшими значеннями електронегативності – типові метали.

Атоми елементів, вступаючи у хімічну взаємодію, залежно від будови зовнішнього енергетичного рівня або втрачають електрони (це, як правило, метали), або приєднують їх (неметали). Здатність атома елемента віддавати електрони вважають мірою металічності, приєднувати – мірою неметалічності. Для порівняння металічних властивостей елемента використовують енергію іонізації, неметалічних – *спорідненість до електрона* або значення *відносної електронегативності.* Тобто, хімічні властивості елементів змінюються періодично зі зміною їх положення у періодичній системі і, відповідно, будови електронної оболонки атомів.

Д. І. Менделєєв встановив, вивчаючи хімічні властивості елементів: в одному періоді містяться елементи, атоми яких мають однакове число енергетичних рівнів, але різну кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні і тому їхні властивості змінюються по періоду від активних металів (ІА група – лужні метали) до неметалів (закінчується період інертними газами); число елементів у кожному періоді визначається максимально

можливим числом електронів на енергетичному рівні, який заповнюється у атомів елементів цього періоду; число електронів на зовнішньому енергетичному рівні атомів елементів головних підгруп (крім Не) дорівнює номеру групи, в якій міститься елемент; в одній підгрупі містяться елементи, атоми яких мають однакову будову зовнішніх енергетичних рівнів, а, відповідно, і подібні хімічні властивості.

Електронні оболонки інертних газів мають повністю заповнені зовнішні рівні та підрівні, тобто в кожній комірці знаходиться по два електрони. Це енергетично дуже стійка електронна конфігурація і практично «вирвати» електрон із такої оболонки неможливо. Ось чому атоми інертних газів не утворюють валентні зв'язки і не утворюють сполуки, подібні до інших елементів періодичної системи.

4. Будова атомних ядер. Радіоактивність. Типи і властивості радіоактивного випромінювання.

Французький вчений А. Беккерель у 1896 р. відкрив здатність сполук ^{238}U випромінювати промені, подібні до рентгенівських. Такі ж самі промені були відкриті М. Кюрі-Склодовською та П. Кюрі для сполук торію, радію і полонію. Здатність речовин до самодовільного випромінювання було названо радіоактивністю, що в перекладі з латинської означає «здатність випромінювати». Радіоактивність може бути виявлена за такими властивостям, які мають промені:

- здатність викликати світіння люмінесцентних матеріалів;
- здатність викликати іонізацію газів;
- здатність засвічувати фоточутливі матеріали.

Вивчення радіоактивності показало, що промені, які випромінюють вказані речовини, не є однорідними. Якщо тоненький пучок променів помістити у електричне або магнітне поле, то виявляється, що вони розділяються на три промені, які по-різному реагують на магнітне та електричне поле. До негативного полюса пластини відхиляється пучок променів, який має позитивну природу – *α-промені.* Дослідження показали, що це ядра атома гелію, які мають заряд 2+ і масу 4, тобто це He^{2+}, причому вони мають швидкість 22000 км/с.

β-промені, які являють собою потік негативно заряджених частинок – електронів. *β*-частинки рухаються з різними швидкостями – від 100000 до 300000 км/с.

γ-промені не відхиляються під впливом електричного та магнітного поля. За своєю природою вони подібні світловим променям, але, на відміну від них, характеризуються дуже малою довжиною хвилі та мають велику проникну здатність.

Характерними особливостями природного радіоактивного розкладу слід

назвати такі:

1. При радіоактивному розпаді утворюються нові елементи.

2. Радіоактивні процеси незворотні.

3. Глибина радіоактивного перетворення не залежить ні від температури, ні від тиску, ні від того знаходиться атом у вільному стані чи у сполуках.

4. При перетворенні 1 грам-атома радіоактивної речовини енергія, що виділяється, у мільйон разів більша, ніж при любій хімічній реакції.

Згодом у ядрі атома були відкриті нейтрони (n), протони (p) та позитрони (e+). Таким чином, стало можливим розробити теорію будови ядра атома, яке, за думкою Д. Іваненко (1932 р.), складається із нейтронів та протонів, причому їх сума – нуклонне число (A) складається із суми мас нейтронів та протонів, що його утворюють, тобто:

$$A = Z + N,$$

де Z – це позитивний заряд ядра, який дорівнює порядковому номеру елемента у періодичній системі, а N – число нейтронів у ядрі.

При даному значенні N можуть існувати ядра з різними значеннями A, що обумовлено вмістом різного числа нейтронів. Такі ядра називаються *ізотопами* даного елемента. Для позначення визначеного ізотопу даного елемента його масове число показують як верхній індекс ліворуч від символу хімічного елемента. Усі ізотопи елемента мають однакові хімічні властивості, але різниця в масах може виявлятися у швидкостях реакцій і деяких термодинамічних властивостях. Такі відмінності суттєві лише для ізотопів водню: протію 1H, дейтерію 2H та тритію 3H, у яких відносні зміни мас ізотопів надзвичайно великі. Для інших елементів вони не суттєві.

Більшість елементів зустрічається у природі як суміш двох чи більше ізотопів. Наприклад, олово складається із суміші 9 ізотопів, починаючи з ^{112}Sn, природний вміст якого складає лише 0,96 % до ^{124}Sn (5,94 %). Найбільший природний вміст має ^{118}Sn (24,03 %). Деякі розповсюджені елементи зустрічаються в джерелах природного походження лише у вигляді одного ізотопу: ^{27}Al, ^{31}P, ^{55}Mn.

Ядра, для яких масове число однакове, а кількість протонів у ядрі різна називаються *ізобарами.* Наприклад, ^{40}K і ^{40}Ca. Виявилось, що до певних кількостей протони та нейтрони можуть утримуватись у ядрі на дуже невеликій відстані одне від одного і утворювати стабільне ядро елемента. Проте згідно сучасної протонно-нейтронної теорії, протони і нейтрони можуть перетворюватись одне в одне з утворенням позитронів та електронів:

- протон → нейтрон + позитрон (p → n + e+);
- нейтрон → протон + електрон (n → p + e-);
- протон + електрон → нейтрон (p + e→ n).

На практиці такі перетворення елементарних частинок спостерігається при

радіоактивному розпаді. Сучасна теорія будови ядра вказує, що стабільними являються ядра атомів, у яких співвідношення числа нейтронів до числа протонів n/p складає величину, яка приблизно дорівнює одиниці. Наприклад, для елемента № 12 Mg це співвідношення складає 12:12=1, для № 6 C – 6:6=1, для № 16 S – 16:16=1. Якщо це співвідношення приймає значення, більше за 1, тоді такі ядра стають менш стійкими і починають розпадатись з утворенням менших частинок і випромінюванням різного типу променів. Цей розпад з відщепленням елементарних частинок буде тривати до утворення стабільного елемента. Сукупність усіх продуктів розпаду радіоактивного елемента складає *радіоактивний ряд.* Материнським елементом називається елемент з якого розпочинається радіоактивний ряд, дочірнім елементом – безпосередній продукт розпаду.

Кількісною характеристикою здатності до радіоактивного розпаду є *період напіврозпаду* $T_{1/2}$ – час, за який інтенсивність радіоактивного випромінювання зменшується наполовину. Існує експериментальна формула для розрахунку періоду напіврозпаду:

$$T_{1/2} = \frac{0{,}6935}{\lambda},$$

де λ – константа розпаду, c^{-1}.

Важливим виявилось те, що радіоактивність – це властивість атомів, яка не залежить від того, чи це буде елемент у вільному стані, чи це буде атом елемента у його сполуці.

Типи радіоактивного розпаду. В залежності від того, які елементарні частинки приймають участь у радіоактивному розпаді, розрізнюють такі типи радіоактивного розпаду:

- α-розпад. Цей розпад супроводжується виділенням α-частинки і утворенням нового елемента, що має порядковий номер, менший на дві одиниці, а масове число – на чотири одиниці:

$$^{234}_{92}U \rightarrow {}^{230}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$$

- β-розпад (β-електронний). Розпад супроводжується випромінюванням електрона, що є результатом перетворення нейтрона у протон: n⟶ p + e-, тобто порядковий номер елемента збільшиться на одиницю, а масове число не зміниться:

$$^{228}_{89}Ac \rightarrow {}^{228}_{90}Th + e^{-}$$

Ці елементи будуть ізобарами: при однаковій атомній масі вони мають різний позитивний заряд ядра.

- К-захват або е-захват. Розпад супроводжується перетворенням протона в нейтрон в результаті захоплення електрона з енергетичного рівню К

за схемою: $p + e \rightarrow n$ і порядковий номер утвореного елемента зменшиться на одиницю внаслідок зменшення протонів у ядрі:

$$^{48}_{23}V \rightarrow ^{48}_{22}Ti$$

- β^+-розпад (β-позітронний). Випромінювання позитронів відбувається за рахунок перетворення протонів у ядрі у нейтрони за схемою: $p \rightarrow n + e^+$, що приводить до збільшення порядкового номера продукту розпаду:

$$^{48}_{23}V \rightarrow ^{48}_{22}Ti + e^+$$

Першу штучну ядерну реакцію здійснив у 1919 році англійський фізик Е. Резерфорд. Діючи на атоми азоту потоком α-частинок, йому вдалося здійснити такий процес:

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}p$$

Звичайно застосовують скорочені записи ядерних реакцій. При цьому нижні індекси в материнському та дочірньому ядрах не пишуть. Вони відповідають порядковим номерам відповідних елементів і визначаються за таблицею Д. І. Менделєєва. В дужках зображають: на першому місці – частинку, яка «бомбардує», на другому – вторинні частинки ядерної реакції. В радіоактивних процесах, які проходять самочинно, частинки, що «бомбардує», немає, тому в дужках ставлять тире. Наприклад, ядерну реакцію:

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{222}_{86}Rn + ^{4}_{2}He$$

в скороченому вигляді можна зобразити таким чином:

$$^{225}Ra(-,\alpha)^{222}Rn$$

Радіоактивні ізотопи знайшли широке застосування в різних галузях науки і техніки. Вони використовуються у приладах промислового контролю, наприклад, для визначення дефектів у металах і сплавах; при випробовуваннях зносостійкості двигунів; в медицині для діагностики та лікування; в радіоактиваційному аналізі та ін.

Більшість нових елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва, відкритих у другій половині XX століття, одержано саме при бомбардуванні атомів одних елементів атомами інших з використанням складних систем, які дозволяють розігнати атоми до великої швидкості з використанням змінного електричного та магнітного поля. Так, при бомбардуванні елемента № 99 Es (ейнштейній) був отриманий елемент № 101 Менделєєвій (Md) з періодом напіврозпаду 30 хвилин:

$$^{254}_{99}Es + He^{2+} \rightarrow ^{256}_{101}Md + 2n$$

Елемент № 102 нобелій (No) був одержаний шведськими вченими при бомбардуванні елемента № 96 кюрію атомами ізотопу карбону ^{13}C:

$$^{247}_{96}Cm + ^{13}_{6}C \rightarrow ^{253}_{102}No + 7n$$

Ядерні реакції мають величезний енергетичний потенціал, проте дуже важко знайти безпечний механізм управління ними. Використання їх у мирних цілях небезпечне для навколишнього середовища та існування людства. У ряді країн провадять інтенсивні дослідження з метою одержання керованого процесу термоядерного синтезу. Вирішення цієї проблеми призведе до практичного використання невичерпних запасів внутрішньоядерної енергії. Важливою проблемою енергетики є зберігання відходів атомної промисловості. Ці відходи можна захоронити під землю. Однак, немає повної впевненості у тому, що при зберіганні вони не попадуть у підземні води. Тому необхідне подальше вивчення цієї проблеми.

5. Періодичний закон Д. І. Менделєєва та Періодична система хімічних елементів.

На сьогодні існує 3 формулювання періодичного закону.

Формулювання Д. І. Менделєєва. В цьому формулюванні за основу взята атомна маса хімічних елементів (простих речовин): *властивості речовин (хімічних елементів) змінюються періодично по мірі зростання атомних мас.* Відповідно до цього формулювання атоми з однаковою атомною масою мають мати однакові властивості, а це не так (ізобари). Відповідно до цього формулювання є порушення по місцю знаходження хімічних елементів у таблиці (Ar і K, Th і Pa, Te і I, Co і Ni). А якщо врахувати явище ізотопії, то закон Менделєєва зовсім не відповідає його змісту. Проте, заслуга Д. І. Менделєєва полягає в тому, що він, на відміну від інших, прогнозував хімічні елементи, які в той час були невідомі.

Формулювання сучасне (ядерне). Воно є більш відповідним до змісту закону: *хімічні властивості, а також інші властивості змінюються періодично по мірі зростання заряду ядра атома.* Тоді недоліки атомного формулювання виправляються (їх немає). Заряд ядра атома збільшується безперервно, хімічні властивості змінюються періодично. Відповідно до цього формулювання заряд ядра Ar 18, K 19, Co 27, Ni 28. Проте дане формулювання містить недоліки: цей закон відкрили фізики-ядерники, у зв'язку з напруженою роботою по створенні ядерної зброї; і ядро атома безпосередньо не впливає на хімічні властивості.

Формулювання сучасне. Вперше застосували в американській літературі і на сьогодні воно найточніше. Хімічні властивості визначаються електронною будовою, тобто електрони приймають участь в хімічних процесах (зв'язок полярний і неполярний, окисно-відновні процеси, комплексні сполуки). Електрони теж є елементарними частинками, фізичними об'єктами дослідження,

але крім цього в атомах є електрони, які зумовлюють хімічні властивості. Таким чином, сучасне формулювання є таким: *Властивості елементів, особливо хімічні, змінюються періодично по мірі зростання порядкового номера.* Це пояснюється тим, що по мірі зростання порядкового номера періодично змінюється електронна будова.

Порядковий номер – це є величина, яка визначає місце хімічного елемента в періодичній системі. Таким чином порядковий номер визначає хімічні властивості елемента.

Хімічний елемент – це вид атомів з однаковою електронною будовою, яка визначає хімічні властивості. Електронна будова природно визначається зарядом ядра, тобто кількістю протонів, які входять до складу ядра. В ядрі, крім протонів є і нейтрони. Маса протона і нейтрона (нуклони) в хімії приймаються за одиницю – 1 а.о.м. Протони мають заряд +1 (умовно), нейтрони електрично нейтральні. Що стосується електронів, то маса кожного з них нескінченно мала, в хімії масою електрона нехтують.

Нуклонне число (масове число) – це сума протонів і нейтронів у ядрі: A = Z + N, де Z – сума протонів; N – сума нейтронів. Масове число повинно бути цілим. Маса одного нуклону = 1 а.о.м. Маса атома визначається масою ядра і є цілим числом. Не дивлячись на те, що маса окремих атомів є цілим числом, атомні маси хімічних елементів в абсолютній більшості є дробові числа.

В періодичній таблиці наведені не маси окремих атомів, а записані маси атомів хімічних елементів. Поняття «хімічний елемент» включає в собі декілька атомів з однаковою електронною будовою і тоді атомна маса хімічного елемента є середньою масою всіх атомів.

Відомо, що хімічні властивості головним чином визначаються електронною будовою. Число електронів у атомі дорівнює порядковому номеру хімічного елементу.

Ізотопи – атоми, що містять однакове число протонів, але різне число нейтронів.

Ізобари – атоми, що містять різне число протонів і нейтронів, але однакове масове число (Ar 18p, 22n , K 19p, 21n, Ca 20p, 20n).

Ізотони – атоми, що містять однакове число нейтронів, але різне число протонів.

6. Зміна розміру атомів у періодах і групах Періодичної системи.

На сьогодні існує понад 100 варіантів періодичної системи, яка є графічним виразом періодичного закону. Для визначення розміру атома існують спеціальні одиниці Ангстреми:

$$1\ Å = 10^{-8}\ см = 10^{-10}\ м.$$

Існує також інша одиниця для розміру атома – нанометр:

$$1\ нм = 10^{-9}\ м,\ 10\ Å = 1\ нм.$$

Наприклад: атом Феруму має розмір (атомний радіус) 1,241 А. Fe (1,24 А), Li (1,52 А), Cs (2,655 А).

Якщо атом переходить в іон, то розмір буде збільшений або зменшений. Якщо відбувається окислення атома (атом віддає електрон) тобто перетворюється в катіон, то розмір буде зменшуватися:

$$Li^0 – 1e = Li^+.$$

А якщо атом приймає електрони і перетворюється в аніон, то розмір його збільшується:

$$O^0 + 2e = O^{-2}\ (0{,}604\ Å – 1{,}40\ Å).$$

В періодах при переході від першого елементу до наступних *розмір атома зменшується* тому що збільшується заряд ядра при однаковій кількості енергетичних рівнів. В другому і третьому періоді зменшення розмірів атомів спостерігається на протязі 8 елементів. У IV та V періодах зменшення атомного радіусу спостерігається на протязі 18 елементів, у V – також, у VI періоді – на протязі 32 елементів. В цей період включаються 14 лантаноїдів. І тоді від першого до 14 лантаноїду буде відбуватися зменшення розмірів атомів, тобто відбувається так би мовити стиснення атомів. Це явище зменшення розміру атомів лантаноїдів називається лантаноїдне стиснення. Для лантаноїдів і актиноїдів це стиснення називається *f-стиснення* (4f, 5f).

Лантаноїдне стиснення сильно впливає на розмір атомів хімічних елементів, які йдуть після них. В першу чергу сильно заниженим буде розмір Hf. Тому після лантаноїдів ідуть благородні метали (платинові) Pt, Au, які є пасивними (бо малий розмір атомів).

Розмір атомів змінюється також у підгрупах. В головних підгрупах *розмір атомів збільшується*, тому що збільшується кількість енергетичних рівнів. Розмір атома повинен був би зменшитись за рахунок збільшення заряду ядра (3Li, 87Fr). Але при збільшенні кількості енергетичних рівнів виникає *ефект екранування ядра*, що приводить до збільшення розміру.

В побічних підгрупах розмір атома збільшується при переході від першого до другого елемента Ti, Zr, Hf, а при переході від другого до третього розмір

атомів не змінюється, бо це компенсується лантаноїдним стисненням. Відповідно, Hf більш пасивний, ніж Zr, бо у гафнію заряд більший, а розмір такий як у цирконію.

7. Енергетичні характеристики хімічних елементів.

Кількісними характеристиками активності хімічних елементів є наступні енергетичні характеристики, які розраховуються на один моль атомів в одиницях енергії (еВ – електрон вольт):

- енергія іонізації;
- енергія спорідненості до електрону;
- електронегативність.

Енергія іонізації (E_i) – це енергія, яка витрачається для того, щоб відірвати електрон від нейтрального атома. Розглянемо на прикладі елементів ІІ періоду:

$$Li^0 - e = Li^+ - E_i(Li); \qquad E_i(Li) = 5{,}392 \text{ еВ}.$$

Цей процес реальний в хімічних реакціях, тому що Li має ступінь окиснення +1. $F^0 - e = F^+ - E_i(F)$; $E_i(F) = 17{,}42$ еВ.

Цей процес не є хімічним, тому що F у сполуках ніколи плюсом не буває. Цей процес не природній для хімічних реакцій, а фізично можна поміряти (в іонізаційних трубках).

Енергія іонізації металів менша, ніж енергія іонізації неметалів, тому що метали – це ті елементи, які віддають електрони, а неметали – ті, які їх приєднують. За величиною енергії іонізації можна характеризувати активність металу: чим менша енергія іонізації, тим більш активний метал.

Що стосується неметалів, то їх активність вимірюють за *енергією спорідненості ($E_{сп}$)* до електрону, яка показує, скільки виділяється енергії в результаті приєднання одного електрону до нейтрального атома.

$$Li^0 + e = Li^- + E_{сп}(Li).$$

Процес відновлення атомарного атома Li не є природнім. Практично не відбувається, тому що $E_{сп}(Li) \sim 0$.

$$F^0 + e = F^- + E_{сп}(F); \quad E_{сп}(F) >> E_{сп}(Li).$$

Фтор дуже енергійно приєднує електрони і в нього велике значення спорідненості до електрона.

За величиною спорідненості можна характеризувати активність неметалів: чим більша спорідненість, тим сильніші неметалічні властивості, тим сильніший буде окисник.

Таким чином активність металів визначається енергією іонізації, а активність неметалів визначається енергією спорідненістю до електрона.

Але поряд з металами і неметалами існують проміжні хімічні елементи,

для яких можна застосовувати і енергію іонізації, і енергію спорідненості. Загальною енергетичною характеристикою в цьому випадку є та, яка об'єднує енергію іонізації і енергію спорідненості до електрону – це і є *електронегативність (E_H)*.

Електронегативність є характеристикою для всіх хімічних елементів, вона представляє собою суму абсолютних величин енергії іонізації і енергії спорідненості до електронів:

$$E_H = E_i + E_{сп},$$

$$E_H(Li) = E_i(Li) + E_{сп}(Li) = 5{,}392 \text{ еВ},$$

$$E_H(F) = 17{,}42 \text{ еВ} + E_{сп}(F).$$

E_H металів як правило значно менша, ніж неметалів. Вона включає величину E_i, яка показує на скільки легко або важко атом віддає електрон. $E_{сп}$ показує, як енергійно атом приєднує електрони.

Таблиця 1

Періодичність зміни властивостей елементів головних підгруп

Властивості	**Що характеризує**	**Зміна**	
		Головна підгрупа	**Періоди**
Металічні	Здатні віддавати валентні електрони	↓ посилюються зверху вниз	← посилюються справа наліво
Неметалічні	Здатність приєднувати електрони до завершення енергетичного рівня	↑ посилюються знизу вверх	→ посилюються зліва направо
Вища валентність за киснем	Число неспарених електронів зовнішнього рівня в збудженому стані	стала	→ зростає зліва направо
Атомний радіус	Між'ядерна відстань	↓ зростає зверху вниз	← зростає справа наліво
Електронегативність	Здатність атомів притягувати до себе електрони	↑ зростає знизу вверх	→ зростає зліва направо
Енергія іонізації	Енергія, яка необхідна для відривання електрона від атома	↑ зростає знизу вверх	→ зростає зліва направо

ЛЕКЦІЯ ІІ

ТЕМА: ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК. ТИПИ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Мета: Сформувати уявлення про природу хімічного зв'язку; засвоїти поняття «ковалентний зв'язок», «іонний зв'язок», «металічний зв'язок», «водневий зв'язок»; набути навичок визначення типів зв'язку в молекулах, встановлення структури простих молекул та молекулярних фрагментів відповідно до характеру хімічних зв'язків.

Навчальні питання:

1. Типи хімічного зв'язку. Ковалентний зв'язок. Механізми утворення ковалентного зв'язку.
2. Властивості ковалентного зв'язку (спрямованість, насиченість). Полярний і неполярний ковалентний зв'язок.
3. Гібридизація атомних орбіталей.
4. Теорії хімічного зв'язку. Метод валентних зв'язків (ВЗ) і метод молекулярних орбіталей (МО).
5. Іонний зв'язок. Водневий зв'язок.

1. Типи хімічного зв'язку. Механізм утворення ковалентного зв'язку.

При взаємодії атомів, іонів чи їх груп між ними може виникати хімічний зв'язок, який приводить до утворення стійкої багатоатомної системи – молекули, молекулярного іону, кристалу, сольвату, комплексної сполуки.

Умовою утворення хімічного зв'язку є зменшення потенціальної енергії системи взаємодіючих атомів. Система – сукупність взаємодіючих часточок – атомів, атомних ядер, електронів.

Основні типи хімічного зв'язку:

- іонний;
- ковалентний;
- водневий.

Мірою міцності зв'язку є енергія розриву, яка завжди позитивна, в іншому випадку хімічний зв'язок розривався б самостійно з виділенням енергії.

Основні параметри хімічного зв'язку:

- *довжина зв'язку* – відстань між центрами атомів у молекулі;
- *валентні кути* – кути, утворені лініями, що з'єднують центри взаємодіючих атомів;

- *енергія зв'язку* – кількості теплоти, яка виділяється внаслідок утворення із атомів одного моля речовини за стандартних умов;
- *міцність хімічного зв'язку* – характеристика, що залежить від ступеня перекривання електронних хмар (чим більша область перекриття, тим міцніший зв'язок).

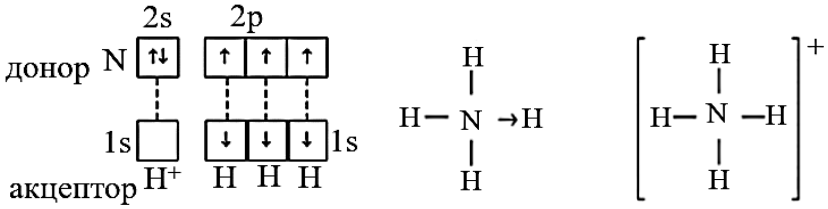
Хімічний зв'язок, який утворюється внаслідок узагальнення електронів взаємодіючих атомів (утворення спільної електронної пари), називають ***ковалентним.*** Ковалентний зв'язок – двохелектронний, двохцентровий.

Механізми утворення ковалентного зв'язку.

Спільна електронна пара може утворюватися:

- за рахунок неспарених електронів незбудженого атома (N_2, NH_3 та ін.);
- за рахунок неспарених електронів внаслідок збудження атому (CO_2, CH_4 та ін., умова, якщо енергія збудження менше енергії зв'язків, які утворюються, оскільки в іншому випадку процес енергетично не можливий);
- за донорно-акцепторним механізмом.

Наприклад: іон амонію NH_4^+



Зв'язок утворюється за рахунок неподіленої електронної пари донора (N) і вільної орбіталі акцептора (H), при чому всі зв'язки N–H в усіх відношеннях рівнозначні.

2. Властивості ковалентного зв'язку (спрямованість, насиченість). Полярний і неполярний ковалентний зв'язок.

Насиченість ковалентного зв'язку. Кількість ковалентних зв'язків, які може утворювати даний атом обмежена і називається ***насиченістю*** ковалентного зв'язку. Насиченість визначається загальним числом валентних орбіталей, використання яких є енергетично вигідним. Як правило це s- і p-орбіталі зовнішнього шару і d-орбіталі передзовнішнього. Внаслідок насиченості зв'язку молекули мають певний хімічний склад та існують у вигляді дискретних частинок з певною структурою (H_2, H_2O, CH_4).

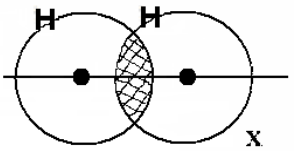
Спрямованість ковалентного зв'язку, тобто характер взаємовідносин області перекриття електронних хмар і ядер атомів. Спрямованість ковалентного зв'язку зумовлює просторову структуру молекул – геометрію молекул. Кількісною характеристикою ***спрямованості*** ковалентного зв'язку є валентні кути.

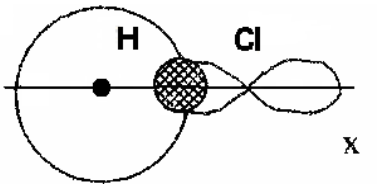
Розрізняють:

1) **σ-зв'язок**, якщо область перекриття електронних хмар знаходиться вздовж лінії, що з'єднує ядра взаємодіючих атомів.

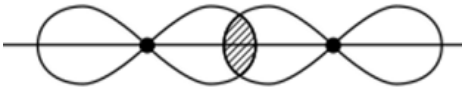
Він може утворюватися за рахунок перекриття:

--s-s – електронних хмар, наприклад H_2 --s-p – електронних хмар, наприклад HF

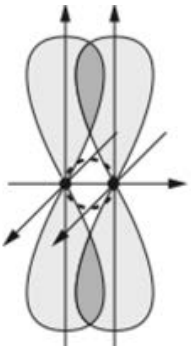




--p-p – електронних хмар, наприклад F_2



2) **π-зв'язок,** що утворюється при перекриванні електронних хмар, орієнтованих перпендикулярно до вісі зв'язку, при цьому утворюється дві області перекривання, які розташовані з обох боків від лінії, що зв'язує центри атомів (p_y-p_y; p_z-p_z):



Неполярний і полярний ковалентний зв'язок.

а) неполярний, якщо двохатомна молекула складається з атомів одного елементу (H_2, N_2, Cl_2), або гомеополярний;

б) полярний або гетерополярний, якщо молекулу утворюють атоми різних хімічних елементів, виникає асиметрія в розподіленні заряду.

- Для оцінки здатності атома даного елемента відтягувати до себе спільну електронну пару, використовують величину ***електронегативності***. Електронегативность закономірно змінюється в залежності від положення елемента в Періодичній системі. Чим більш типовим металом є елемент, тим нижче його електронегативність, і електронегативність вище, чим більш типовим є неметал.
- Зміщення спільної електронної хмари в бік більш електронегативного атома при утворенні ковалентного зв'язку називається ***поляризацією***. Це приводить до того, що один атом отримує надлишковий негативний, інший – позитивний заряд:

$$^{+\sigma}>C = O^{-\sigma}.$$

Ці заряди мають назву *ефективні заряди* атомів у молекулі. Кількісною

мірою полярності молекули є *дипольний момент*: $\mu = q \cdot l$.

Дипольний момент вважають направленим від позитивного кінця диполя до негативного. Молекули можуть бути неполярними при симетричному розподілі зарядів ($\mu = 0$) і полярними, коли $\mu \neq 0$. Оскільки μ – величина векторна, то слід знайти векторну суму дипольних моментів молекули. Одиницею вимірювання дипольного моменту є 1 Дебай.

3. Гібридизація атомних орбіталей.

Більшість багатоатомних молекул мають не площинну конфігурацію, а просторову, тобто потрібно ввести поняття *валентного кута*, кута між зв'язками. Але теоретично передбачений валентний кут не завжди відповідає експериментально визначеному. Так, в молекулі води, яка має кутову будову, кут дорівнює $90^{o.}$ В молекулі амоніаку, яка має форму піраміди, кут дорівнює 90^{o}. В реальних молекулах ці кути дорівнюють $104{,}5^{o}$ і $107{,}3^{o}$, відповідно. Чим це пояснюється?

- При утворенні молекул форми і взаємне розташування атомних електронних хмар змінюються порівняно з вільними атомами таким чином, щоб утворилась стійка конфігурація з мінімальною потенціальною енергією.
- В межах методу валентних зв'язків така перебудова електронної структури атома розглядається на основі уявлень про гібридизацію атомних орбіталей.

Гібридизація – це зміна форми електронних хмар, завдяки чому досягається їх повне перекриття, тобто утворення більш міцного хімічного зв'язку. Якщо енергія на деформацію атомних орбіталей менше за енергію хімічного зв'язку, то така гібридизація приводить до збільшення стійкості молекул.

Розрізняють:

а) Sp-;

б) Sp^2-;

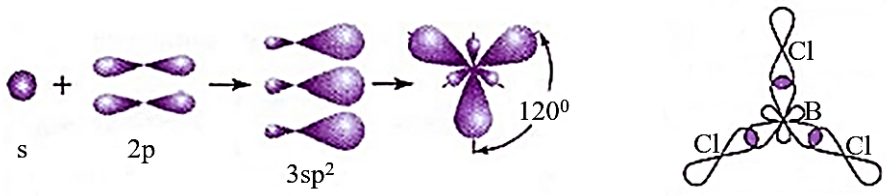
в) Sp^3-.

- Наприклад, в молекулі $BeCl_2$ спостерігається Sp-гібридизація атомних орбіта лей, оскільки в гібридизації приймають участь 1s і 1p орбіталі Be, замість яких утворюються 2 гібридні орбіталі берилію:

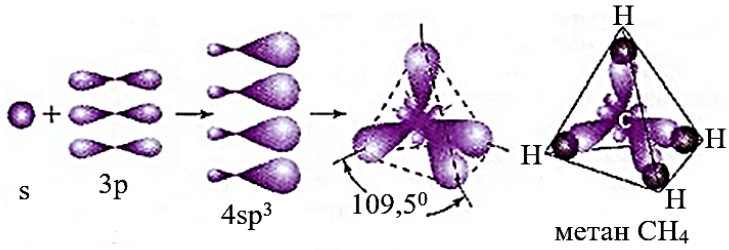


- В молекулі BF_3 – Sp^2–гібридизація, оскільки в гібридизації приймають участь

1s і 2p орбіталі, в результаті чого утворюються 3 рівноцінні гібридні АО:



- В молекулі CH_4 реалізується Sp^3–гібридизація, в якій приймають участь 1s і 3p орбіталі:



В молекулі NH_3 – Sp^3–гібридизація атомних орбіталей. Найбільша відмінність між теоретичним кутом між зв'язками (90°) і експериментально визначеним (109,5°) пояснюється асиметрією в розподілі електронних хмар навколо ядра атома азоту: з 4 електронних пар – 3 приймають участь у створенні зв'язку N—H, а одна – залишається неподіленою.

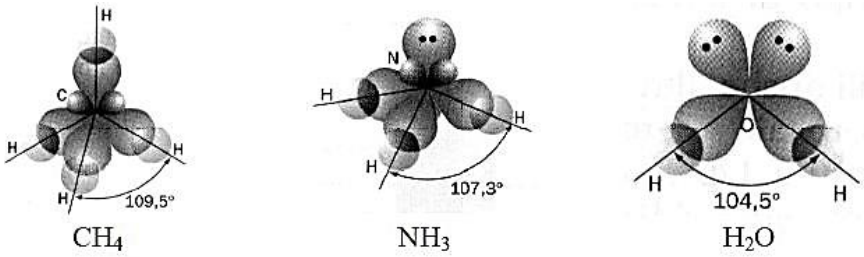


Рис. 5. Приклади молекул з Sp^3–гібридизацією атомних орбіталей

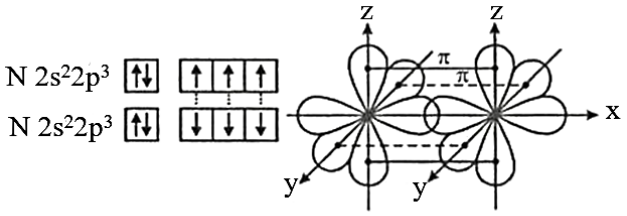
4. Теорії хімічного зв'язку. Метод валентних зв'язків.

На основі уявлень про механізм утворення хімічного зв'язку В. Г. Гайтлером і Ф. Г. Лондоном було розроблено теорію хімічного зв'язку – ***Метод валентних зв'язків (1927 р.).***

Основні положення:

- Ковалентний хімічний зв'язок утворюється двома електронами з протилежно направленими спинами, електронна пара належить двом атомам.
- Ковалентний зв'язок тим міцніше, чим в більшій мірі перекриваються електронні хмари.
- Кратність зв'язку – число спільних електронних пар, які зв'язують атом

даного елемента з іншими атомами. Наприклад: кратність зв'язку в молекулах N_2 і NH_3 дорівнює 3.



N≡N

Таким чином, два атоми нітрогену в молекулі N_2 з'єднані трьома ковалентними зв'язками: одним σ- та двома π-зв'язками.

5. Іонний зв'язок. Водневий зв'язок.

Іонний зв'язок.

В результаті електростатичного притягування протилежно заряджених іонів виникає іонний зв'язок. Іони можуть бути простими (F^-, Cl^-, Na^+, K^+) і складними (NO_3^-, S_4^{2-}). Прості іони з позитивним зарядом легше всього утворюються із атомів елементів з низьким потенціалом іонізації. Потенціал іонізації – енергія відриву електрону від атома (розрізняють 1-й і 2-й потенціал іонізації). До таких елементів відносяться метали головної підгрупи 1-ї та 2-ї груп.

Прості іони з від'ємним зарядом утворюються з атомів типових неметалів, які мають велике значення спорідненості до електрону.

Атоми натрію і хлору мають незавершені зовнішні рівні:

Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$;

Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

При взаємодії цих атомів відбуваються процеси: $Na - e \rightarrow Na^+$, $Cl + e \rightarrow Cl^-$.

Внаслідок такого переходу електронна оболонка атома натрію перетворюється на стійку оболонку інертного газу неону ($1s^2 2s^2 2p^6$), а оболонка атома хлору – на оболонку аргону ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$): $Na^+ + C1^- \rightarrow NaCl$.

Іонний зв'язок не має направленості, так як електричне поле має сферичну форму, тобто зменшується по одному й тому ж закону в будь-якому напрямку.

Іонний зв'язок не характеризується насиченістю, тобто до даного іону можна приєднати різне число іонів протилежного знаку, це число визначається відносними розмірами взаємодіючих іонів. В іонних сполуках можливе неповне розподілення зарядів, що пояснюється взаємною поляризацією іонів, тобто впливанням один на одного, створюваних ними електронних полів. Кожен іон, будучи носієм заряду, є джерелом електричного поля. Поляризація різних іонів неоднакова, чим слабше зв'язані зовнішні електрони з ядром, тим легше поляризується іон. В ряду:

Li<Na<K<Rb<Cs – збільшується поляризація, зменшується поляризаційна здатність. Поляризаційна здатність іонів залежить від заряду і розміру іона. Чим більше заряд іона, тим сильніше утворювані ним електричне поле. Значить найбільшою поляризацією характеризуються багатозарядні іони. Із усього можна зробити висновок, що іонний зв'язок можна розглядати не як особливий вид зв'язку, а як граничний випадок ковалентного зв'язку.

Водневий зв'язок.

Атом гідрогену, який з'єднаний з атомом сильно електронегативного елемента, здатний до утворення ще одного хімічного зв'язку з іншим подібним атомом. Цей зв'язок називається ***водневим***. Природа його електростатична.

Умовою утворення водневого зв'язку є висока електронегативність атома, зв'язаного з атомом водню. Енергія водневого зв'язку – 8 кДж/моль, у сполук нітрогену – 40 кДж/моль. Але цієї енергії достатньо щоб зумовити асоціацію молекул, тобто, об'єднати їх в димери, тримери тощо. Саме асоціацією пояснюються аномально високі температури плавлення і кипіння таких речовин як HF, H_2O, NH_3.

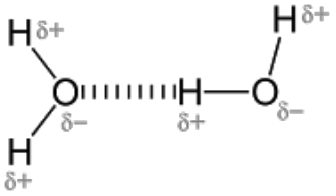


Рис. 6. Утворення водневого зв'язку

ЛЕКЦІЯ ІІІ

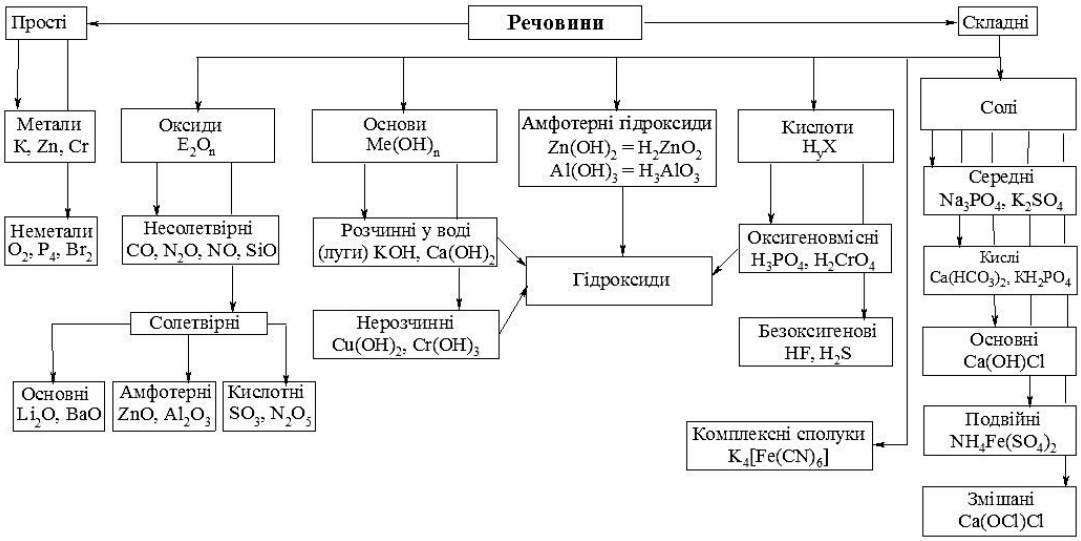
ТЕМА: ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Мета: Сформувати уявлення про основні класи неорганічних сполук, важливих для живих організмів; засвоїти основні поняття, що стосуються їх складу, структури, способів отримання, хімічних властивостей.

Навчальні питання:

1. Класифікація неорганічних сполук.
2. Оксиди. Способи одержання, хімічні властивості.
3. Гідроксиди (кислоти, основи).
4. Солі.
5. Номенклатура солей.

1. Класифікація неорганічних сполук.



2. Оксиди. Способи одержання, хімічні властивості.

Оксидами називають сполуки елементу з киснем. Оксиди поділяють на солетворні та несолетворні. Несолетворні оксиди (NO, N_2O, CO, SiO) ні за яких умов не утворюють солей. В оксидах не існує зв'язку між атомами оксигену. Сполуки, у яких є такий зв'язок, називають *пероксидами*, ступінь окиснення оксигену в них -1, їх відносять до класу солей гідроген пероксиду H_2O_2.

Несолетворні (індиферентні) оксиди не утворюють солей у реакціях з кислотами і основами. Таких оксидів 4: карбон(II) оксид CO, силіцій(II) оксид SiO, нітроген(I) оксид N_2O, нітроген(II) оксид NO.

Солетворні оксиди за хімічними властивостями поділяються на:

- основні;
- кислотні;
- амфотерні.

Кислотно-основні властивості оксидів зумовлені типом хімічного зв'язку між елементом і оксигеном. У випадку іонного зв'язку в оксидах різко виражені основні властивості. Ослаблення іонного зв'язку чи посилення ковалентного зв'язку приводить до появи амфотерних чи кислотних властивостей. Посилення ковалентного характеру хімічного зв'язку збігається зі збільшенням валентності елементу та з посиленням кислотного характеру сполук. Наприклад, у ряді: Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3, Cl_2O_7 властивості оксидів змінюються від основних через амфотерні до кислотних відповідно до закономірностей періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва.

Способи одержання:

1) безпосередньою взаємодією елементів з оксигеном:

$2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$, $4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$,

$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$, $S + O_2 \rightarrow SO_2$.

2) розкладом солей, основ, кислот:

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$, $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$,

$H_2SO_3 \rightarrow SO_2 + H_2O$.

3) взаємодією металів з концентрованими кислотами (окисниками)

$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$,

$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$.

Основні оксиди – це сполуки металів з низьким ступенем окиснення з оксигеном, наприклад: Na_2O, CaO, BaO, FeO, Cu_2O. Основними є оксиди лужних (Li, Na, K) і лужноземельних (Ca, Sr, Ba) металів, а також оксиди Cu (II), Fe (II) та Fe (III). У них переважно реалізується іонний хімічний зв'язок.

Хімічні властивості:

- Взаємодія з водою з утворенням лугів:

$Na_2O + H_2O = 2NaOH$; $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$.

Оксиди Cu (II), Fe (II) та Fe (III) з водою не взаємодіють.

- Взаємодія з кислотами з утворенням солей та води:

$CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$, $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$.

- Взаємодія з кислотними та амфотерними оксидами з утворенням солей:

$MgO + CO_2 \rightarrow MgCO_3$, $Na_2O + Al_2O_3 = 2NaAlO_2$.

- Взаємодія з водою з утворенням лугів:

$Na_2O + H_2O = 2NaOH$; $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$.

- Взаємодія з амфотерними гідроксидами з утворенням солей та води:

$Na_2O + Al(OH)_3 = 2NaAlO_2 + 3H_2O$.

Кислотні оксиди – це сполуки неметалів (SO_2, SO_3, NO_2, N_2O_5, P_2O_5, CO_2, SiO_2) та металів з високим ступенем окиснення з оксигеном (Mn_2O_7, V_2O_5, CrO_3, MoO_3, WO_3). Ці оксиди ще називають *ангідридами* кислот. Кислотними є оксиди неметалів та металів у високих (+5–+7) ступенях окиснення. В кислотних оксидах реалізується ковалентний полярний хімічний зв'язок, за н. у. вони перебувають у газовому (CO_2, SO_3), рідкому (N_2O_5, Cl_2O_7) або твердому (P_2O_5, Mn_2O_7) стані.

Хімічні властивості:

- Взаємодія з водою з утворенням кислот:

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$; $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$.

Кислотні оксиди, утворені елементами, що перебувають у проміжному ступені окиснення у цьому випадку утворюють дві кислоти:

$2N^{+4}O_2 + H_2O = HN^{+3}O_2 + HN^{+5}O_3$;

$2Cl^{+6}O_3 + H_2O = HCl^{+5}O_3 + HCl^{+3}O_4$.

- Взаємодія з лугами з утворенням солей:

$CO_2 + Ca(OH)_2 = Ca(HCO_3)_2$; $SO_3 + 2NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$.

Кислотні оксиди, утворені елементами, що перебувають у проміжному ступені окиснення у цьому випадку утворюють дві солі:

$2N^{+4}O_2 + 2NaOH = NaN^{+3}O_2 + NaN^{+5}O_3 + H_2O$.

- Взаємодія з основними та амфотерними оксидами з утворенням солей:

$P_2O_5 + 3Na_2O = 2Na_3PO_4$; $SO_3 + ZnO = ZnSO_4$.

- Взаємодія з амфотерними гідроксидами з утворенням солей та води:

$3N_2O_5 + 2Al(OH)_3 = 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O$.

- Взаємодія із середніми солями відповідних кислот з утворенням кислих солей (якщо це можливо):

$CO_2 + CaCO_3 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$.

Амфотерні оксиди, наприклад, Al_2O_3, ZnO, SnO, SnO_2, PbO, PbO_2, MnO_2, мають подвійний характер. Їх утворюють лише метали побічних підгруп, які перебувають у проміжних ступенях окиснення, а також берилій Be та алюміній Al. В амфотерних оксидах реалізується іонно-ковалентний хімічний зв'язок.

Хімічні властивості:

- З водою не реагують, амфотерні гідроксиди одержують іншими методами.
- Взаємодіють з кислотами і кислотними оксидами, виявляючи властивості основних оксидів, та разом з тим, з основами і основними оксидами, виявляючи властивості кислотних оксидів:

$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$,

$ZnO + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2O$,

$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$,

$Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$,

$Al_2O_3 + 2NaOH + H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4]$,

сплавлення $Al_2O_3 + CaO \rightarrow Ca(AlO_2)_2$.

3. Гідроксиди (кислоти, основи).

Усі основи – тверді речовини. Розчинні у воді основи – *луги* (гідроксиди лужних і лужноземельних металів) – іонні сполуки. Інші основи у воді нерозчинні, зв'язок у них – ковалентно-іонний.

Продукти реакції оксидів з водою називають ***гідратами оксидів***. Вони, як і оксиди, бувають:

- основні;

- кислотні;
- амфотерні.

Основні гідроксиди (основи) – це сполуки металів із гідроксильною групою OH^-.

Основні гідроксиди поділяються за розчинністю у воді:

а) ***розчинні*** (гідроксиди лужних і лужноземельних металів: NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$);

б) ***нерозчинні*** (гідроксиди $Fe(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Mn(OH)_2$).

Розчинні у воді гідроксиди одержують при взаємодії оксидів лужних та лужноземельних металів з водою:

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$, $K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH$.

Нерозчинні у воді гідроксиди утворюються при взаємодії солей металів з лугами:

$FeSO_4 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$,

$Mg(NO_3)_2 + 2KOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2KNO_3$.

Основні гідроксиди, які мають у своєму складі дві та більше гідроксильних груп, при дисоціації утворюють кілька основних залишків.

Наприклад, основний гідроксид $Ba(OH)_2$ утворює основні залишки: $Ba(OH)^+$, Ba^{2+}. Характерна властивість основних гідроксидів – їх здатність взаємодіяти з кислотами та кислотними оксидами:

$2NaOH + SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$,

$NaOH + SO_3 \rightarrow NaHSO_4$,

$Mg(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + 2H_2O$.

Хімічні властивості основ:

- Дисоціація *основ* (лугів) у воді:

$MeOH \leftrightarrow Me^{n+} + OH^-$.

- Взаємодія з водними розчинами кислот з утворенням солей і води (реакцією нейтралізації):

$Fe(OH)_2 + H_2SO_4 = FeSO_4 + 2H_2O$; $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$.

При використанні в цій реакції багатокислотних основ ($Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$) або багатоосновних кислот (H_2SO_4, H_3PO_4), залежно від співвідношення реагентів можливе утворення середніх, кислих або основних солей.

- Взаємодія лугів з амфотерними гідроксидами з утворенням комплексних сполук:

$NaOH + Al(OH)_3 = Na[Al(OH)_4]$,

при надлишку лугу відбувається реакція:

$3NaOH + Al(OH)_3 = Na_3[Al(OH)_6]$.

Проведення цих реакцій у розплаві веде до відщеплення води:

$NaOH + Al(OH)_3 = NaAlO_2 + 2H_2O$; $3NaOH + Al(OH)_3 = Na_3AlO_3 + 3H_2O$.

Продукти цих реакцій можна розглядати як солі відповідно метаалюмінатної ($HAlO_2$) та ортоалюмінатної (H_3AlO_3) кислот.

- Сплавлення лугів з амфотерними оксидами з утворенням солі і води:

$2KOH + Al_2O_3 = 2KAlO_2 + H_2O$; $6KOH + Al_2O_3 = 2K_3AlO_3 + 3H_2O$.

- Взаємодія лугів з кислотними оксидами з утворенням солей і води:

$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$; $6KOH + P_2O_5 = 2K_3PO_4 + 3H_2O$.

При надлишку кислотного оксиду у випадку багатокислотних лугів можливе утворення кислих солей:

$Ca(OH)_2 + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$.

- Взаємодія лугів з солями за умови видалення одного з продуктів реакції з реакційного середовища (осад або газ):

$3NaOH + FeCl_3 = Fe(OH)_3 + 3NaCl$,

$Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$.

При нестачі лугу можливе утворення основних солей.

- При термолізі гідроксиди металів розкладаються на відповідні оксиди та воду:

$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$; $2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$.

Гідроксиди лужних металів не розкладаються навіть при плавленні.

Кислотні гідроксиди (кислоти) – сполуки, які мають у своєму складі гідроген, здатний заміщуватися металом з утворенням солей, та кислотний залишок.

Кислоти розрізняють за ***основністю***, яка визначається числом атомів гідрогену, здатних заміщуватися металом. Наприклад, HNO_3 – одноосновна нітратна кислота, H_2SO_4 – двохосновна сульфатна кислота, H_3PO_4 – трьохосновна фосфатна кислота.

За ***хімічним складом*** кислоти поділяють на безоксигенові, наприклад H_2S, HCl, HBr і оксигеновмісні, наприклад, HNO_3, H_2SO_4.

За ***здатністю проводити електричний струм*:**

- Електроліті (H_2SO_4, HNO_3, HCl).
- Неелектроліти (H_3PO_4, H_2CO_3).

Оксигеновмісні кислоти одержують розчиненням кислотних оксидів у воді:

$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$, $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$.

Кислоти нерозчинних у воді оксидів одержують взаємодією солі даної кислоти з більш сильними кислотами:

$NaSiO_3 + 2HCl \rightarrow H_2SiO_3 + 2NaCl$.

Безоксигенові кислоти одержують взаємодією елементів і розчиненням отриманого продукту у воді:

$H_2 + S \rightarrow H_2S$, $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$.

Хімічні властивості кислот:

Для кислот характерні реакції взаємодії з основними оксидами, основами, середніми, основними та іноді з кислими солями з утворенням нових солей:

Наприклад:

$2HCl + CuO \rightarrow CuCl_2 + H_2O$,

$H_2SO_4 + Cu(OH)_2 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O$,

$H_2SO_4 + CaO = CaSO_4\downarrow + H_2O$,

$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$,

$2HNO_3 + BaCO_3 = Ba(NO_3)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$,

$4HBr + (CuOH)_2CO_3 = 2CuBr_2 + CO_2\uparrow + 3H_2O$,

$H_2SO_4 + 2KHSO_3 = K_2SO_4 + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$.

Амфотерні гідроксиди залежно від умов проявляють як властивості основних гідроксидів, реагуючи з кислотами і кислотними оксидами, так і властивості кислотних гідроксидів, реагуючи з основними оксидами та гідроксидами:

$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$,

$Al(OH)_3 \Leftrightarrow H_3AlO_3 \rightarrow H_2O + HAlO_2$,

$Al(OH)_3 \Leftrightarrow H_3AlO_3 + NaOH \rightarrow 2H_2O + NaAlO_2$,

$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$.

4. Солі.

Солі – це продукти заміщення атомів гідрогену в молекулі кислоти на атоми металу або гідроксильної групи в молекулі основи на кислотний залишок.

Солі класифікують:

- середні (нормальні);
- кислі;
- основні;
- змішані;
- подвійні.

Середні солі – це продукти повного заміщення атомів гідрогену в молекулі кислоти на атоми металу чи гідроксильних груп основного гідроксиду кислотним залишком, наприклад, $CuSO_4$, $Al(NO_3)_3$:

$H_2SO_4 + Cu(OH)_2 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O$,

$Al(OH)_3 + 3HNO_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 + 3H_2O$.

До простих солей також відносять пероксиди металів (Na_2O_2, BaO_2), бінарні сполуки металів з неметалами (крім оксидів), змішані оксиди ($Fe_3O_4 = Fe(FeO_2)_2$, $Pb_3O_4 = Pb(PbO_2)_2$ тощо).

Способи одержання середніх солей:

1. Взаємодія кислоти з основним гідроксидом:

$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O$.

2. Взаємодія кислоти з основним оксидом:

$H_2SO_4 + CaO \rightarrow CaSO_4 + H_2O$.

3. Взаємодія кислотного та основного оксидів:

$SO_3 + CaO \rightarrow CaSO_4$.

4. Взаємодія основного гідроксиду з кислотним оксидом:

$Ca(OH)_2 + SO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$.

5. Взаємодія металу з кислотою:

$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$.

6. Взаємодія металу з неметалом:

$Fe + S \rightarrow FeS$.

7. Взаємодія солі з кислотою:

$CaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HCl$.

8. Взаємодія солі з сіллю:

$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl$.

9. Взаємодія солі з основою:

$FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NaCl$.

10. Взаємодія солі з металом:

$Fe + CuSO_4 \rightarrow Cu + FeSO_4$.

Кислі солі – це продукти неповного заміщення атомів гідрогену в молекулі кислоти атомами металу. Кислі солі можуть бути утворені тільки багатоосновними кислотами, які були взяті у надлишку (H_2CO_3, $H_2C_2O_4$, H_2SO_4, H_2S, H_3PO_4):

$NaOH + H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$,

$Cu(OH)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Cu(HSO_4)_2 + 2H_2O$.

Щоб перетворити кислу сіль на середню, необхідно подіяти основним гідроксидом:

$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$,

$Cu(HSO_4)_2 + Cu(OH)_2 \rightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$.

Кислі солі одержують тими ж методами, що й середні, однак при цьому беруть значний надлишок кислотного компонента:

$NaOH + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O$,

$Ca(OH)_2 + 2H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2 + 2H_2O$

Основні солі – це продукти неповного заміщення гідроксильних груп в молекулі основи кислотним залишком. Основні солі утворюють лише багатокислотні основи ($Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ тощо). Основні солі є продуктом неповної нейтралізації багатокислотної основи кислотою, наприклад, $(CuOH)_2SO_4$, MgOHCl:

$2Cu(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow (CuOH)_2SO_4 + 2H_2O$,

$Mg(OH)_2 + HCl \rightarrow MgOHCl + H_2O$,

$Al(OH)_3 + 2HCl = (AlOH)Cl_2 + 2H_2O$.

Щоб перевести основну сіль у середню, необхідно подіяти кислотою:

$2AlOHSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 2H_2O$,

$MgOHCl + HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$.

Основні солі одержують аналогічно кислим, але у надлишку беруть основу:

$Ca(OH)_2 + HCl = Ca(OH)Cl + H_2O$,

$2Cu(OH)_2 + H_2CO_2 = (CuOH)_2CO_3 + 2H_2O$.

Змішані солі утворені одним катіоном металу і аніонами різних кислот ($MgNO_3Cl$, $CaClClO$):

$Ca(OH)(OCl) + HCl = Ca(OCl)Cl + H_2O$.

Змішані солі утворюються при дії на кислі солі інших лугів:

$KHSO_4 + NaOH = KNaSO_4 + H_2O$.

Подвійні солі утворюються різними катіонами і аніоном однієї кислоти:

$KHSO_4 + NaOH = KNaSO_4 + H_2O$.

Подвійні солі одержують дією іншої кислоти на основну сіль:

$Ca(OH)Cl + HClO = Ca(OCl)Cl + H_2O$.

Молекули подвійних солей складаються з катіонів двох різних металів та одного й того ж аніону кислотного залишку, наприклад:

$KAl(SO_4)_2$ – сульфат калію-алюмінію,

$KMgCl_3$ – хлорид калію-магнію.

В назвах подвійних солей назви всіх катіонів ставляться у родовому відмінку.

Особливий тип солей – ***комплексні сполуки.***

5. Номенклатура солей.

Назву ***середнім*** солям дають у порядку запису складових частин у формулі: спочатку назва катіона, потім – аніона у родовому відмінку: NaCl – натрій хлорид, CaS – кальцій сульфід.

У випадку катіонів металів зі змінною валентністю, після їх назви у родовому відмінку римською цифрою вказують у дужках валентність катіона: $FeSO_4$ – ферум(II) сульфат, $CrCl_3$ – хром(III) хлорид.

У назвах ***кислих*** солей використовують префікс *гідроген-*, зазначаючи при цьому кількість атомів гідрогену: $NaHCO_3$ – натрій *гідроген*карбонат, $Ca(H_2PO_4)_2$ – кальцій ди*гідроген*фосфат.

У назвах ***основних*** солей використовують префікс *гідроксо-*, зазначаючи при цьому кількість *гідроксогруп*: $Ca(OH)Br$ – кальцій *гідроксо*бромід, $Al(OH)_2Cl$ – алюміній ди*гідроксо*хлорид.

Назви катіонів або аніонів ***подвійних чи змішаних*** солей перелічують у порядку запису їх у формулі: $KAl(SO_4)_2$ – калій алюміній сульфат, $NH_4Fe(SO_4)_2$ – амоній ферум(III) сульфат, $Ca(OCl)Cl$ – кальцій гіпохлорит хлорид, $BiSCl$ – бісмут(III) сульфід хлорид.

ЛЕКЦІЯ IV

ТЕМА: ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА ЕЛЕКТРОЛІТІВ. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Мета: Сформувати уявлення про процес дисоціації електролітів, кількісні характеристики дисоціації, способи вираження концентрації розчинів, гідроліз солей, водневий показник середовища.

Навчальні питання:

1. Розчини. Класифікація розчинів.
2. Способи вираження концентрації розчинів.
3. Теорія електролітичної дисоціації. Процес дисоціації. Слабкі електроліти. Ступінь та константа дисоціації слабких електролітів.
4. Сильні електроліти.
5. Іонно-молекулярні рівняння.
6. Дисоціація води. Водневий показник середовища.
7. Гідроліз солей.

1. Розчини. Класифікація розчинів.

Розчини – гомогенні (однорідні) системи, що складаються з двох або більше компонентів відносні кількості яких змінюються в широких межах. Кількісно переважаючий компонент – розчинник, компонент розчину, що знаходиться в меншій кількості – розчинна речовина. Розчини мають у всіх своїх частинах однакові хімічні і фізичними властивостями.

Розчини класифікують:

а) за кількістю розчиненої речовини:

- насиченими називають розчини, що знаходяться в стані рівноваги з розчиненою речовиною, тобто швидкість процесів розчинення і кристалізації однакова);
- ненасиченими є розчини, в яких концентрація розчиненої речовини менше, чим у насиченому розчині;
- перенасичені – це розчини, що містять значно більше розчиненої речовини, чим потрібно для насичення при даній температурі.

Перенасичені розчини були відкриті в 1794 році академіком Т. Е. Ловіцем. У спокійному стані вони можуть стояти протягом років без зміни. Але, якщо занурити в розчин кришталик цієї ж розчиненої речовини, навколо нього почнуть виростати кристали і процес буде продовжуватися до тих пір, поки весь надлишок не викристалізується. Легко утворюють перенасичені розчини:

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова сіль);
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура);
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (тіосульфат натрію).

б) за агрегатним станом:

- газоподібні;
- рідкі;
- тверді (кольорові стекла, коштовні камені).

в) за здатністю проводити електричний струм:

- електроліти;
- неелектроліти.

Особливий інтерес для фахівців-біотехнологів представляють рідкі розчини, оскільки основною складовою частиною рослинних організмів є водні розчини різних речовин.

На теперішній час не існує теорії розчинів, розробленої досить досконало, щоб можна було в будь-якому випадку визначати властивості розчину за властивостями його компонентів і складом. З усіх розчинів найбільш вивчені розбавлені. У розведених розчинах частки розчиненої речовини настільки відділені одна від одної молекулами розчинника, що взаємодія між ними дуже слабка і хімічна природа розчиненої речовини практично не впливає на властивості розведеного розчину. Цим пояснюється той факт, що властивості розчинів не залежать від складу частин розчиненої речовини і їхніх розмірів і визначаються тільки концентрацією розчину, тобто числом частин в одиниці об'єму. Кількісні закономірності, що пов'язують концентрацію розчину з осмотичним тиском, тиском насиченої пари, температурою кипіння і замерзання встановлені наприкінці XIX століття вченими Ф. М. Раулем, Я. Г. Вант-Гоффом, С. Арреніусом.

2. Способи вираження концентрації розчинів.

Найбільш важливою характеристикою розчинів є концентрація (активність). Історично склалося декілька способів вираження концентрації.

1. ***Масова частка***, С %, – відношення маси розчиненої речовини **m** до загальної маси розчину – $\mathbf{m_1}$. Масову частку можна виражати в частках одиниці, але найчастіше виражають у відсотках:

$$C\% = \frac{m}{m_1}$$

Приклад: у 300 г розчину міститься 60 г розчиненої речовини, отже,

$$C\% = \frac{60}{300}100 = 20\%$$ тобто розчин 20-ти відсотковий.

2. ***Молярна частка***, N, – відношення кількості розчиненої речовини $\mathbf{n_1}$ до

суми кількості – розчиненої речовини $\mathbf{n_1}$ і розчинника $\mathbf{n_2}$:

$$N = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

Приклад: Знайти молярну частку сульфату натрію, якщо масова частка становить 15 %.

Розв'язок: У кожних 100 г розчину міститься 15 г Na_2S0_4 і 85 г H_2O;

$M(Na_2S0_4) = 142$ г/моль; $M(H_2O) = 18$ г/моль;

$n_1(Na_2S0_4) = 15/142 = 0{,}105$ моль; $n_2(H_2O) = 85/18 = 4{,}722$ моль.

$$N = \frac{0{,}105}{0{,}105 + 4{,}722} = 0{,}021.$$

У сучасній хімії розрізняють поняття «маса речовини» і «кількість речовини». Масу речовини виражають в одиницях маси: грам, кілограм, тонна. У системі СІ одиниця маси – кілограм. У системі СІ одиниця кількості речовини – моль. *Моль* – кількість речовини, що містить стільки ж структурних елементів (атомів, молекул, іонів та ін. частин), скільки міститься атомів у ізотопі карбону ^{12}C масою 0,012 кг. Це число атомів дорівнює $6{,}02 \cdot 10^{23}$ і називається числом Авогадро.

Необхідно розрізняти поняття: безрозмірну відносну молекулярну масу M_r і молярну масу М. Відносна молекулярна маса речовини (M_r) – величина, яка дорівнює відношенню маси молекули природного ізотопного складу речовини до 1/12 маси атома карбону – ^{12}C.

Молярна маса (М) – величина, яка дорівнює відношенню маси речовини (m) до кількості речовини (n):

$$M = \frac{m}{n}$$

Одиниці виміру молярної маси – г/моль, кг/моль.

3. ***Молярна концентрація***, C_M, показує кількість моль розчиненої речовини в 1 л розчину:

$$C = \frac{m}{MV}$$

де m – маса розчиненої речовини, г;

M – молярна маса, г/моль;

V – об'єм розчину, л.

Приклад: Визначити молярну концентрацію розчину, у 250 мл якого міститься 2,5 моль натрію гідроксиду.

Розв'язок: M (NaOH) = 40 г/моль,

$$C = \frac{2{,}5}{40 \cdot 0{,}25} = 0{,}25 \text{ моль/л.}$$

4. ***Моляльна концентрація,*** C_m, показує кількість моль розчиненої речовини, що приходяться на 1000 г розчинника.

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot G}$$

де m – маса розчиненої речовини, г;

M – молярна маса розчиненої речовини, г/моль; G – маса розчинника, г.

Приклад: Визначити C_m водного розчину, у 200 г якого міститься 50,5 г KNOз.

Розв'язок: M(KNOз) = 101 г/моль,

$$C_m = \frac{50{,}5 \cdot 1000}{101(200-50{,}5)} = 3{,}3 \text{ моль/кг.}$$

5. ***Нормальна концентрація,*** $C_н$, показує число г/еквівалентів розчиненої речовини, що містяться в 1 л розчину.

$$C_н = \frac{m}{E \cdot V}$$

де E – еквівалент розчиненої речовини, г.

Приклад: Визначити нормальну концентрацію розчину, що містить у 200 мл 1,96 г сульфатної кислоти.

Розв'язок : M(H_2SO_4) = 98 г/моль; E(H_2SO_4) = 49 г,

$$C_н = \frac{1{,}96}{49 \cdot 0{,}2} = 0{,}2 \text{ г-екв/л.}$$

При розчиненні будь-якої речовини в розчиннику вирівнювання концентрації здійснюється внаслідок дифузії – самочинного руху розчиненої речовини з більш концентрованої частини розчину в менш концентровану, тобто деяка первинна впорядкованість в розподілі речовини (висока концентрація в одній частині системи і низька – в іншій) змінюється повною безладністю. При цьому ентропія системи зростає. Коли концентрація розчину у всьому об'ємі вирівняється – ентропія досягне максимального значення – дифузія припиниться.

3. Теорія електролітичної дисоціації. Процес дисоціації. Слабкі електроліти. Ступінь та константа дисоціації слабких електролітів.

Тривалий час вважали, що іони утворюються в розчині або в розплаві під дією електричного струму. Але з часом було встановлено, що в розчинах або в розплавах, іони утворюються незалежно від проходження електричного струму. Речовини, які в розчині (або розплаві) повністю або частково дисоціюють на іони, названо *електролітами.*

У 1805 році литовський вчений Т. Гротгус висунув гіпотезу щодо здатності електролітів пропускати електричний струм: молекули розчинених речовин складаються з позитивних і негативних частин і під дією електричного поля рухаються до певного електроду, орієнтуючись своїми позитивними та

негативними частинами. Під дією струму найближчі до електродів частинки розряджаються і віддають відповідні іони електродам; частини їх, що залишаються, вступають в обмін з наступними частинками. Ці погляди були загальноприйнятими до 80-х років минулого століття.

У 1887 році італійський вчений С. Арреніус запропонував гіпотезу про електролітичну дисоціацію: молекули солей, кислот і основ при розчиненні їх у воді дисоціюють на іони. Недолік цієї гіпотези полягав у тому, що розчин електроліту розглядали як механічну суміш з молекул та іонів розчинника і молекул електроліту, тобто взаємодію між всіма цими частинками не враховували.

В подальшому розвитку гіпотези С. Арреніуса сприяли роботи І. А. Каблукова, В. Г. Нернста, Г. Джонса. Особливо роботи І. А. Каблукова: він стверджував, що іони можуть вступати у взаємодію з водою, утворюючи гідрати (сполуки змінного складу). І. В. Каблуков в своїй докторській дисертації писав: «На нашу думку, вода, розкладаючи частинки розчиненої речовини, входить з іонами в неміцні сполуки…».

Явище електролітичної дисоціації спостерігається не тільки у водних розчинах, але і в інших розчинниках, особливо, які мають високу діелектричну проникність. В цьому випадку здійснюється взаємодія, що приводить до утворення сольватів. Гідратація і сольватація іонів перешкоджають зворотному об'єднанню іонів в молекули.

Залежно від структури розчиненої речовини можливі два типи дисоціації:
а) за рахунок іон–дипольної взаємодії;
б) за рахунок диполь–дипольної взаємодії.

За здатністю до дисоціації електроліти поділяють на *сильні і слабкі.* В основі розподілу – величина ступіню електролітичної дисоціації, α.

а) сильні електроліти (α ~ 1): майже всі солі, кислоти, основи – KNO_3, $HClO_4$, HCl, HBr, KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$;
б) слабкі електроліти (α << 1): більшість органічних сполук – H_2CO_3, H_2S, HCN, H_2SiO_3, NH_4OH.

$$\alpha = \frac{n}{N},$$

де n – число дисоційованих молекул; N – загальне число молекул у розчині.

Наприклад: 0,1н CH_3COOH α = 0,013;
0,1н HCN α = 10^{-4}.

Дисоціація кислот, основ та солей.

Кислоти – це електроліти, які у водному розчині дисоціюють з утворенням іону гідрогену H^+ та кислотного залишку (аніону кислоти):

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$, $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$.

Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчато:

- $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$ *1 ступінь*;
  $HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$ *2 ступінь*;
- $H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3-}$.

Основи – це електроліти, які в розчинах дисоціюють з утворенням катіону металу та гідроксид іону (OH^-):

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$.

Основи, які мають декілька груп OH^- дисоціюють ступінчасто:

$Mg(OH)_2 \rightarrow MgOH^+ + OH^- \rightarrow Mg^{2+} + OH^-$.

Солі – це електроліти, які при дисоціації утворюють катіони металу та аніон кислотного залишку.

Середні солі дисоціюють повністю, кислі, основні та комплексні – ступінчасто, але ступінь дисоціації за другим ступенем дуже малий:

- $KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$;
- $Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$;
- $CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$;
- $Zn(OH)NO_3 \rightarrow Zn(OH)^+ + NO_3^-$ *1 ступінь*,
  $Zn(OH)^+ \rightarrow Zn^{2+} + OH^-$ *2 ступінь*;
- $NaHSiO_3 \rightarrow Na^+ + HSiO_3^-$ *1 ступінь*,
  $HSiO_3^- \rightarrow H^+ + SiO_3^{2-}$ *2 ступінь*.

Процес дисоціації слабкого електроліту є рівноважним і до нього застосовуються закони хімічної рівноваги.

Приклад: $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$,

$$K_{рівн.} = \frac{C_{CH3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH3COOH}}$$

Константа рівноваги ($K_{рівн.}$), що відповідає дисоціації слабкого електроліту називається *константою дисоціації ($K_{дис.}$)*. Чим більша константа дисоціації $K_{дис.}$, тим легше електроліт дисоціює. Якщо електроліт багатоосновний – дисоціація ступінчаста:

$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$ $\qquad K_1 = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HCO_3^-}}{C_{H2CO3}}$;

$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$ $\qquad K_2 = \frac{C_{H^+} \cdot C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}}$

Сумарно: $H_2CO_3 \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$.

$K = K_1 \cdot K_2$ $\qquad K = \frac{C_{H+}^2 \cdot C_{CO_3^{2-}}}{C_{H2CO3}}$

При ступінчастій дисоціації зберігається нерівність:

$$К_1 > К_2 > К_3 \ \ldots.$$

Взагалі, якщо позначити:

С – концентрація електроліту, що розпадається на 2 іони;

α – ступінь дисоціації;

С · α – концентрація кожного іона;

С (1 – α) – концентрація недисоційованих молекул.

То рівняння $К_{дис.}$ прийме вигляд:

$$K_{дис.} = \frac{(C \cdot \alpha)^2}{C \cdot (1-\alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$ – ***Закон розбавлення Освальда***.

Згідно цього закону можна визначити α, якщо відома $К_{дис}$ для різних концентрацій електроліту і навпаки. Для розчинів з $\alpha << 1$ (тобто дисоціація дуже незначна) величиною α в знаменнику нехтують, тоді:

$$K_{дис.} = C \cdot \alpha^2, \qquad \alpha = \sqrt{\frac{K_{дис.}}{C}}$$

З отриманого рівняння видно, що ступінь дисоціації електроліту зростає при розбавленні розчину і навпаки.

4. Сильні електроліти.

В розчинах сильних електролітів молекули практично повністю дисоційовані на іони, тобто $\alpha \rightarrow 1$. Концентрація іонів велика, відстань між ними незначна, сили міжіонного притягування і відштовхування суттєві.

В 1923 році П. Дебай і Е. Хюккель для характеристики стану іону в розчині сильного електроліту ввели поняття ***іонної атмосфери***. Вважали, що кожен іон оточений з усіх боків іонами протилежного знаку, так званою іонною атмосферою. При наведені електричного поля іони і іонна атмосфера починають рухатися по різних напрямках, внаслідок чого спрямований рух іону даного виду гальмується, сила струму зменшиться. Чим більше концентрація розчину, тим сильніше виявляється гальмуюча дія іонної атмосфери на електропровідність розчину.

Визначене за електропровідністю або іншими методами, значення ступеня дисоціації, концентрації електроліту буде зменшеним і тому називається, відповідно, *уявним ступенем дисоціації* та *активністю іону.* Поняття активності іону було введено К. С. Люісом. Активність іону відрізняється від його концентрації на величину f, яку названо *коефіцієнтом активності*. *Активність* (а) іона – це та ефективна умовна концентрація його, відповідно якій він діє в хімічних реакціях.

$$a = f \cdot C_m,$$

де а – активність;

f – коефіцієнт активності;

C_m – моляльна концентрація.

Для нескінченно розведених розчинів f = 1 і тому a ≈ C_m, для інших розчинів f < 1 і тому a < C_m.

Для опису властивостей розчинів сильних електролітів використовують поняття *іонної сили розчину,* яку визначають за рівнянням:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_{mi} \cdot n_i^2 ,$$

де C_{mi} – молярна концентрація;

n_i – заряд іону.

Приклад: Визначити іонну силу розчину, який містить 0,01 моль $CaCl_2$ і 0,1 моль Na_2SO_4 в 1000 г води.

Розв'язок:

I = ½ (0,01 · 22 + 0,02 · 12 + 0,2 · 12 + 0,1 · 22) = 0,33.

Емпірично встановлено, а для сильно розбавлених розчинів може бути теоретичні обґрунтовано, *правило іонної сили*: коефіцієнт активності (f) даного електроліту в розчині залежить тільки від іонної сили розчину і при однаковому значенні її він зберігає постійне значення незалежно від виду інших електролітів, присутніх в розчині. У водних розчинах це правило застосовується до I = 0,02. Саме через іонну силу виявляється вплив природи іонів.

5. Іонно-молекулярні рівняння.

Згідно теорії електролітичної дисоціації, у водних розчинах молекули електролітів дисоціюють на іони, тому реакції в них протікають між іонами. Вони називаються ***іонними реакціями,*** а рівняння цих реакцій – ***іонними рівняннями.***

Правила складання іонних рівнянь реакцій:

- Розчинні у воді речовини повністю дисоціюють та знаходяться в розчині у вигляді іонів.
- Нерозчинні у воді сполуки (прості речовини, оксиди, слабкі кислоти, слабкі основи та нерозчинні солі) не дисоціюють.
- Речовини малодисоційовані, малорозчинні (ті, що випадають в осад (↓)) та газоподібні (↑) зображають у вигляді молекул.
- У реакціях використовують розчини речовин, тому навіть малорозчинні речовини знаходяться в розчинах у вигляді іонів.
- Якщо малорозчинна речовина утворюється в результаті реакції, то при записі іонного рівняння її вважають нерозчинною.
- Сума електричних зарядів іонів в лівій і в правій частинах рівняння повинна бути однаковою.

Алгоритм складання іонних рівнянь реакцій:

1. Записати ***молекулярне рівняння*** реакції, розставити коефіцієнти:

$$MgCl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl\downarrow + Mg(NO_3)_2.$$

2. Визначити розчинність кожної з речовин за допомогою таблиці розчинності:

$$MgCl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl\downarrow + Mg(NO_3)_2.$$

3. Записати ***повне іонне рівняння*** реакції, в якому розчинні речовини записують у вигляді іонів, а нерозчинні залишити у вигляді молекул:

$$Mg^{2+} + 2Cl^- + 2Ag^+ + 2NO_3^- = 2AgCl\downarrow + Mg^{2+} + 2NO_3^-.$$

4. Скласти ***скорочене іонне рівняння***, скоротити однакові іони в кожній частині рівняння:

$$\cancel{Mg}^{2+} + 2Cl^- + 2Ag^+ + \cancel{2NO_3} = 2AgCl\downarrow + \cancel{Mg}^{2+} + \cancel{2NO_3}^-,$$

$$\cancel{2}Cl^- + \cancel{2}Ag^+ = \cancel{2}AgCl\downarrow,$$

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow.$$

Реакції між іонами в розчинах електролітів можуть відбуватися лише в **прямому напрямку** за умов:

1. Якщо утворюється **осад** (↓):

$Pb(NO_3)_2 + 2KI = \mathbf{PbI_2}\downarrow + 2KNO_3$,

$PЬ^{2+} + 2I^- = \mathbf{PbI_2}\downarrow$.

2. Якщо виділяється **газ** (↑):

$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + \mathbf{CO_2}\uparrow$,

$CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2O + \mathbf{CO_2}\uparrow$.

3. Якщо утворюється малодисоційована речовина (H_2O):

$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + \mathbf{2H_2O}$,

$H^+ + OH^- = H_2O$.

4. Якщо утворюються комплексні сполуки (малодисоційовані комплексні іони):

$CuSO_4 \cdot 5H_2O + 4NH_3 = \mathbf{[Cu(NH_3)_4]SO_4} + 5H_2O$,

$Cu^{2+} + 4NH_3 = \mathbf{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}$.

У тих випадках, коли ні одна з умов не спостерігається, реакції не відбуваються і продукти реакції не утворюються.

Наприклад:

$NaCl + KNO_3 \rightarrow NaNO_3 + KCl$,

$Na^+ + Cl^- + K^+ + NO_3^- \rightarrow Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^-$.

Приклад запису рівняння реакції в молекулярному та іонному вигляді:

а) *молекулярне рівняння:* $Na_2S + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S\uparrow$;

б) *повне іонне рівняння:*

$2Na^+ + S^{2-} + 2H^+ + SO_4^{2-} = 2Na^+ + SO_4^{2-} + H_2S\uparrow$;

в) *скорочене іонне рівняння*: $S^{2-} + 2H^+ = H_2S\uparrow$, яке показує, які іони приймають участь в утворенні продукту даної реакції.

6. Дисоціація води. Водневий показник середовища.

Всі фізіологічні процеси в рослинах і організмах тварин відбуваються у водному середовищі при певній концентрації іонів гідрогену. Вода, яка є слабким електролітом, в незначній мірі дисоціює на іони:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-.$$

Оскільки цей процес є оберненим, до нього можна застосувати закон діючих мас і знайти вираз константи дисоціації води:

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

де К – константа дисоціації води, дорівнює $1{,}8 \cdot 10^{-16}$ при 22 °С;

C_{H2O} – концентрація недисоційованих молекул води, яку внаслідок малої дисоціації води можна вважати сталою і такою, яка дорівнює загальному числу грам-молекул води в одному літрі; тобто 1000/18 = 55,56 моль/л;

C_{H^+}, C_{OH^-} – відповідно концентрація водневих і гідроксильних іонів в грам-іонах на літр розчину.

Якщо перенести сталі величини К і C_{H2O} по один бік рівняння, то отримаємо вираз:

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = К \cdot C_{H2O},$$

де добуток двох сталих величин К і C_{H2O} також являє собою сталу величину, яку позначають $\mathbf{К_В}$.

Таким чином, ***добуток концентрації іонів гідрогену і гідроксильних іонів (активності) при даній температурі є величиною сталою і називається іонним добутком води.***

При 22 °С іонний добуток води $К_В$ дорівнює 10^{-14}. У дистильованій воді концентрації іонів гідрогену і гідроксильних іонів однакові:

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

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

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

Оскільки підвищення концентрації іонів гідрогену спричиняє відповідне зменшення концентрації гідроксильних іонів, і навпаки, а добуток їх

концентрацій (при 22 °С) залишається завжди сталим 10^{-14}, тому можна визначити реакцію середовища. Так, якщо:

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

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

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

Однак, на практиці, щоб уникнути незручностей, пов'язаних із застосуванням чисел з від'ємними показниками ступеню, реакцію середовища звичайно характеризують за допомогою водневого показника.

Водневий показник, позначений як pH, являє собою від'ємний логарифм концентрації іонів гідрогену:

$$pH = -lgC_{H+.}$$

Для абсолютно чистої води при 22 °С pH = 7, для кислих рідин pH < 7, а для лужних pH > 7.

Іонний добуток води при 22 °С: $C_{H}^{+} \cdot C_{OH}^{-} = 10^{-14}$.

Водневі іони займають особливе положення серед інших іонів завдяки різко вираженому впливу на різноманітні хімічні і фізіологічні процеси, що відбуваються в розчинах. Наприклад, вплив pH на фізіологічні процеси настільки великий, що вже незначна зміна pH може помітно змінити швидкість процесу або зовсім припинити його.

Так, оптимальність дії ферментів залежить від pH середовища: фермент пепсин найбільш активний при pH = 1,5, фермент птіалін при pH = 6,7. Діяльність ґрунтових мікроорганізмів знаходиться в залежності від pH ґрунтового розчину. Наприклад, активна фіксація азоту мікробами спостерігається при pH = 7,2. Величина pH середовища впливає на зростання і розвиток рослин. Встановлено, що оптимум зростання картоплі знаходиться в межах pH від 5 до 6,5, жита – від 5 до 7, вівса – 5–6,5, пшениці – 6,5–7,5, люцерни – 6,5–7,5. pH крові людини коливається в межах від 7,3 до 7,4. Навіть невеликі відхилення від цієї величини спричиняють зміну в нормальній життєдіяльності організму. Величина pH впливає на протікання важливих ферментативних процесів в гідролізній промисловості і виноробстві, при переробці молочних продуктів, плодів, при заготівлі і тривалому зберіганні кормів і т. д. Під впливом водневих іонів змінюються основні фізико-хімічні властивості речовин і розчинів: розчинність, фільтрація, діаліз, поверхневий натяг, в'язкість, стійкість, набухання і т. д. Тому дуже важливо підтримувати сталість величини pH, останнє зумовлене наявністю буферних систем в рослинних і тваринних організмах і ґрунті.

7. Гідроліз солей.

Гідролізом солей називається реакція їхньої обмінної взаємодії з водою, яка призводить до утворення більш слабкого електроліту, чим вихідна сіль.

В залежності від сили кислоти і основи, що утворюють солі, виділяють чотири типи гідролізу:

		Кислоти	
		Сильні	Слабкі
Основи	Сильні	I. NaCl, KNO_3	II. Na_2CO_3, K_2S
	Слабкі	III. $ZnCl_2$, $Al(NO_3)_3$	IV. CH_3COONH_4, Al_2S_3

- Солі першого типу гідролізу не піддаються, тому що при їх взаємодії з водою не утворюються слабкі електроліти.
- Гідроліз солей інших трьох типів є, як правило, процесом оборотним:

$Pb(NO_3)_2 + H_2O \leftrightarrow Pb(OH)(NO_3) + HNO_3$,

$Na_2HPO_4 + H_2O \leftrightarrow NaH_2PO_4 + NaOH$.

Солі, які утворені багатоосновними кислотами чи багатокислотними основами, гідролізуються ступінчасто, переходячи в першій фазі в кислі чи основні солі.

Наприклад: гідроліз Na_2CO_3:

I ступінь $2Na^+ + CO_3^{2-} + H_2O \Leftrightarrow Na^+ + HCO_3^- + Na^+ + OH^-$,

$$CO_3^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HCO_3^- + OH^-;$$

II ступінь $Na^+ + HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 + Na^+ + OH^-$,

$$HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-.$$

При гідролізі **Na_2CO_3** і інших солей цього типу в розчині накопичуються іони OH^-, які надають йому лужну реакцію (pH > 7). Більш сильно виражена Гідроліз по першій ступені протікає ефективніше, чим по другій.

Гідроліз $ZnCl_2$:

I ступінь $Zn^{2+} + 2Cl^- + H_2O \Leftrightarrow ZnOH^+ + Cl^- + H^+ + Cl^-$,

$$Zn^{2+} + H_2O \Leftrightarrow ZnOH^+ + H^+;$$

II ступінь $ZnOH^+ + Cl^- + H_2O \Leftrightarrow Zn(OH)_2 + H^+ + Cl^-$,

$$ZnOH^+ + H_2O \Leftrightarrow Zn(OH)_2 + H^+.$$

При гідролізі **$ZnCl_2$** і інших солей цього типу в розчині накопичуються іони H^+, які надають йому кислу реакцію (pH < 7).

Гідроліз CH_3COONH_4:

$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \Leftrightarrow NH_4OH + CH_3COOH$.

Солі цього типу піддаються гідролізу відносно легко. Реакція і pH розчину визначаються відносною силою основ, що утворюються, і кислот. У розглянутому випадку константи електролітичної дисоціації NH_4OH і CH_3COOH при 25 ^oC відповідно дорівнюють $1{,}79 \cdot 10^{-5}$ і $1{,}76 \cdot 10^{-5}$, тому реакція розчину практично нейтральна (pH ~ 7).

Основні типи гідролізу:

- **Гідроліз за аніоном**, якщо сіль утворена **сильними основами і слабкими кислотами,** їх розчини мають лужне середовище, pH > 7 (Na_2CO_3; CH_3COONa; KCN; Na_2S; K_2SiO_3):

  Рівняння гідролізу K_2SiO_3:

  $K_2SiO_3 + 2H_2O = 2KOH + H_2SiO_3$,

  $\underline{2K^+} + SiO_3^{2-} + 2H_2O = \underline{2K^+} + 2OH^- + H_2SiO_3\downarrow$,

  $SiO_3^{2-} + 2H_2O = 2OH^- + H_2SiO_3$.

В реакції гідролізу приймає участь аніон солі SiO_3^{2-}, середовище розчину солі стає лужним (pH > 7).

- **Гідроліз за катіоном**, якщо сіль утворена **слабкими основами і сильними кислотами,** їх розчини мають кисле середовище, pH < 7 ($A1_2(SO_4)_3$; $FeCl_3$; $CuBr_2$; NH_4C1; $Zn(NO_3)_2$; $(NH_4)_2Cr_2O_7$):

  Рівняння реакції гідролізу $FeCl_3$:

  $FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl$,

  $Fe^{3+} + \underline{3Cl^-} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + \underline{3Cl^-}$,

  $Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+$.

В реакції гідролізу приймає участь катіон солі Fe^{3+}, середовище розчину солі стає лужним (pH > 7).

- **Гідроліз за катіоном і аніоном**, якщо сіль утворена **слабкими основами і слабкими кислотами,** розчини цих солей мають нейтральне, слабокисле або слаболужне середовище, pH ≈ 7 ($A1_2S_3$; Cr_2S_3; CH_3COONH_4; $(NH_4)_2CO_3$):

  Рівняння реакції гідролізу $(NH_4)_2CO_3$:

  $(NH_4)_2CO_3 + 2H_2O = 2NH_4OH + H_2CO_3$,

  $2NH_4^+ + CO_3^{2-} + 2H_2O = 2NH_3 + CO_2\uparrow + 3H_2O$.

В реакції гідролізу приймають участь катіон (NH_4^+) і аніон (CO_3^{2-}) солі, середовище розчину солі стає нейтральним (pH = 7).

Якщо утворюються два слабких електроліти, то гідроліз протікає необоротно.

$A1_2S_3 + 6H_2O = 2A1(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$.

- **Гідроліз не відбувається,** якщо сіль утворена **сильною основою і сильною кислотою,** середовище завжди нейтральне, pH = 7 (NaCl, K_2SO_4, $K_2Cr_2O_7$, $Ba(NO_3)_2$):

  Рівняння реакції гідролізу NaCl:

  $NaCl + H_2O = NaOH + HC1$,

  $Na^+ + Cl^- + H_2O = Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^-$,

  $H_2O = H^+ + OH^-$.

Процес гідролізу солей кількісно може бути охарактеризований за допомогою двох величин: ***ступеня гідролізу (h)*** і ***константи гідролізу ($K_{гідр}$)***.

Ступенем гідролізу називається відношення кількості молекул солі, які піддаються гідролізу, до загальної кількості молекул солі в розчині. Ступінь гідролізу *h* може змінюватися в межах: $0 \le h \le 1$ або від $0 \le h \le 100$ (в %)

Константа гідролізу визначає стан хімічної рівноваги в розчині солі, яка гідролізується. Наприклад, для рівноважного стану І ступеня гідролізу Na_2CO_3 і $ZnCl_2$, $K_{гідр.}$ Можна представити рівняннями:

$$K_{гідр} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}][H_2O]}, \qquad K_{гідр} = \frac{[Zn(OH)^+][H^{+1}]}{[Zn^{2+}][H_2O]}.$$

ЛЕКЦІЯ V

ТЕМА: ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Мета: Засвоїти основні поняття хімічної кінетики, вміти кількісно описувати вплив концентрації, температури та каталізатора на швидкість хімічної реакції та стан хімічної рівноваги, здійснювати аналіз впливу термодинамічних параметрів на стан хімічної рівноваги, розраховувати енергію активації хімічних процесів.

Навчальні питання:

1. Хімічна кінетика. Поняття швидкості хімічних реакцій.
2. Фактори, що впливають на швидкість хімічних реакцій.
3. Вплив концентрації реагуючих речовин. Закон діючих мас.
4. Вплив температури. Правило Я. Г. Вант-Гоффа.
5. Вплив каталізатора.
6. Оборотні процеси. Хімічна рівновага. Константа хімічної рівноваги. Зсув хімічної рівноваги. Принцип А. Л. Ле Шателье.

1. Хімічна кінетика. Поняття швидкості хімічних реакцій.

Хімічна кінетика – наука про швидкість хімічних реакцій та фактори, що на неї впливають. **Швидкість хімічних реакцій дорівнює зміні концентрації реагуючих речовин за одиницю часу:**

$$\boldsymbol{v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}},$$

де *υ* – швидкість хімічної реакції (моль/л · сек);

Δc – зміна молярної концентрації реагуючих речовин або продуктів реакції (моль/л);

Δt – зміна часу реакції.

Швидкість хімічних реакція залежить від багатьох чинників:

- природи і стану реагуючих речовин;
- концентрації речовин;
- температури і тиску;
- присутності каталізатора і т. ін.

2. Фактори, що впливають на швидкість хімічних реакцій.

Вплив природи реагуючих речовин на швидкість проявляється через агрегатний стан речовини, характер зв'язків, будову речовини. Важливе значення має сила і тип хімічного зв'язку. Для органічних речовин – це σ- і π-зв'язки. Речовини з σ-зв'язками вступають в реакції повільніше, ніж речовини з π-зв'язками. Для неорганічних сполук з іонним і полярним ковалентним зв'язками, реакції проходять з найбільшою швидкістю.

Наприклад, реакції між газоподібними речовинами відбуваються з вибухом, в розчинах швидко, а між твердими речовинами дуже повільно. Фтор (газоподібний) з гідрогеном реагує з вибухом при кімнатній температурі, а бром (рідкий) з гідрогеном взаємодіє повільно навіть при нагріванні.

Оксид кальцію вступає в реакцію з водою енергійно, з виділенням тепла; оксид міді – не реагує.

Реакції поділяють на:

- **Гомогенні** – якщо реагенти і продукти реакції знаходяться в одній фазі:

$$2SO_{2(газ)} + O_{2(газ)} = 2SO_{3(газ)}.$$

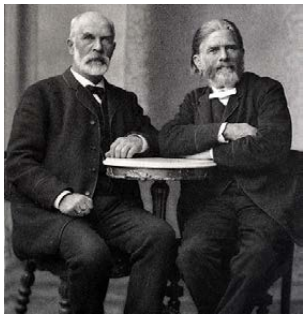
- **Гетерогенні** – якщо реагенти і продукти реакції знаходяться в різних фазах:

$$Fe_3O_{4(твердий)} + 4CO_{(газ)} = 3Fe_{(твердий)} + 4CO_{2(газ)}.$$

Гомогенні реакції (крім твердофазних) протікають швидше, ніж гетерогенні. Швидкість протікання гетерогенної реакції обмежується площею поверхні розділу фаз.

3. Вплив концентрації реагуючих речовин. Закон діючих мас.

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин визначається законом діючих мас, який було сформульовано у 1667 році норвезькими вченими К. М. Гульдбергом і П. Вааге: *швидкість хімічної реакції при сталій температурі прямо пропорційна добутку концентрації реагуючих речовин, які входять до рівняння в ступенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам у відповідному рівнянні реакції.*



К. М. Гульдберг (1836–1902)
П. Вааге (1833–1900)

Для реакції mA + nB = pC + qД цей закон можна представити таким чином:

$$v = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n,$$

де k – коефіцієнт пропорційності (константа швидкості);

C_A^m і C_B^n – молярні концентрації вихідних речовин;

«m» і «n» – стехіометричні коефіцієнти (число моль реагуючих речовин).

Фізичний зміст константи швидкості реакції (k): вона дорівнює швидкості реакції, коли добуток концентрації реагуючих речовин дорівнює 1 моль/л. Вона виражає залежність швидкості реакції від природи реагуючих речовин і умов досліду. Константа k залежить від природи реагуючих речовин і від температури, але не залежить від концентрації. Для ілюстрації закону діючих мас можна навести такий приклад – реакцію окиснення SO_2:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3.$$

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин у цьому випадку може бути представлена: $v = k \cdot C_{SO2}^2 \cdot C_{O2}$.

Швидкість залежить від концентрації газоподібних і рідких речовин і не залежить від концентрації твердих речовин. Якщо реакція відбувається в гетерогенній системі, концентрації речовин, які знаходяться у твердій фазі, не враховуються, тому що вони є сталими величинами і входять у значення константи швидкості.

Отже, для реакції: $C_{(T)} + O_2 = CO_2$, $v = k \cdot C_{O2}$.

4. Вплив температури. Правило Вант-Гоффа.

Навіть незначна зміна температури може помітно змінити швидкість хімічної реакції. Вант-Гофф встановив, що ***зі збільшенням температури на кожні 10 градусів швидкість більшості гомогенних реакцій збільшується в 2–4 рази.*** Збільшення швидкості реакції при підвищенні температури пов'язано зі зростанням константи швидкості реакції, тому що концентрації реагуючих речовин при цьому практично не змінюються. Показник, який вказує, у скільки разів підвищується константа швидкості реакції при збільшенні температури на 10 градусів, називається ***температурним коефіцієнтом*** (γ). Математично це правило можна представити рівнянням:

$$\upsilon_{t+\Delta t} = \upsilon_t \cdot \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$$

На підставі цього виразу можна записати:

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

або $$\frac{\upsilon_{t_2}}{\upsilon_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$$

де υ_{t2}, υ_{t1}– швидкості хімічної реакції;

γ – температурний коефіцієнт (*показує в скільки разів збільшиться швидкість реакції, якщо підвищити температуру на 10 градусів*);

t_1 – початкова температура;

t_2 – кінцева температура.

5. Вплив каталізатора.

Каталізатори – це речовини, які збільшують швидкість хімічної реакції, але не входять до складу її продуктів.

Інгібітори – це речовини, які сповільнюють швидкість хімічної реакції.

Промотори – це речовини, які збільшують активність каталізатора (каталізатори для каталізаторів). Наприклад, в біохімічних процесах кобальт (Co) і нікель (Ni) є промоторами заліза.

У реакції синтезу аміаку: $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$,

Fe_2O_3 – каталізатор, а $A1_2O_3$ – промотор.

Каталітичні отрути – це речовини, які інактивують каталізатори (знижують їх активність). Для людини це солі деяких важких металів (Hg, Pb, Sr та ін.), чадний газ (CO), сполуки As, деякі органічні речовини і продукти їх згоряння.

Види каталітичних процесів:

- **Гомогенний каталіз** – якщо каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в одному агрегатному стані, наприклад, NO(газ) – каталізатор для реакції $2SO_{2(газ)} + O_{2(газ)} = 2SO_{3(газ)}$.
- **Гетерогенний каталіз** – якщо каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в різних агрегатних станах, наприклад, V_2O_5(твердий) – гетерогенний каталізатор для реакції $2SO_{2(газ)} + O_{2(газ)} = 2SO_{3(газ)}$.
- **Мікрогетерогенний (ферментативний) каталіз** пов'язаний в основному з ферментативними процесами, що відбуваються в живому організмі. Каталізаторами є ферменти або ензими – це гетерогенні біологічні каталізатори, речовини білкової природи. Ферменти діють в м'яких умовах (температура, тиск, pH живого організму).

6. Оборотні процеси. Хімічна рівновага. Константа хімічної рівноваги. Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле Шателье.

Хімічні реакції поділяють на: **необоротні та оборотні.**

Необоротні реакції відбуваються в прямому напрямку до повного витрачання одного або всіх початкових речовин з утворенням осаду (↓), газу (↑) або води:

$CuSO_4 + NaOH = \mathbf{Cu(OH)_2}\downarrow + Na_2SO_4$,

$Ca(OH)_2 + HCl = CaCl_2 + \mathbf{H_2O}$.

Оборотні реакції відбуваються одночасно в двох протилежних напрямах і закінчуються утворенням стану хімічної рівноваги.

Хімічна рівновага це стан системи, в якому швидкості прямої і зворотної реакцій рівні **($v_1 = v_2$)**. При хімічній рівновазі концентрації речовин залишаються незмінними. Хімічна рівновага має динамічний характер: пряма і зворотна реакції при рівновазі не припиняються (Рис. 7).

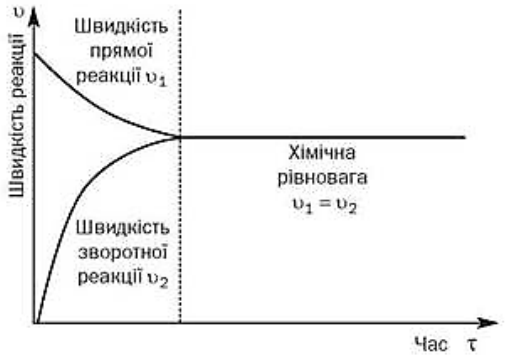


Рис. 7. Хімічна рівновага

Рівноважний стан – це такий стан реагуючої системи, при якому число утворених молекул продукту реакції дорівнює числу молекул, що розпалися на початкові речовини.

Константа рівноваги.

Стан хімічної рівноваги є характерним для оборотних реакцій, тобто реакцій, які відбуваються як у прямому, так і оберненому напрямку. Межею протікання таких реакції є досягнення моменту динамічної рівноваги, коли швидкості прямої й оберненої реакцій стають рівними.

Для оборотної гомогенної реакції загального виду:

$$mA + nB \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\leftrightarrow}} pC + qD$$

швидкість прямої реакції відповідно до закону діючих мас:

$v_1 = k_1 A^m B^n$, а оберненої $v_2 = k_2 C^p D^q$.

В момент рівноваги:

$\upsilon_1 = \upsilon_2$ і $k_1 A^m B^n = k_2 C^p D^q$;

Знайдемо співвідношення $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C^p D^q}{A^m B^n}$ і, якщо замінити $\frac{k_1}{k_2} = K$, одержимо:

$$K = \frac{C^p D^q}{A^m B^n},$$

де A^m, B^n, C^p, D^q – рівноважні концентрації реагуючих речовин, моль/л;

m, n, p, q – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

Величина **K** називається ***константою хімічної рівноваги.*** Вона залежить від температури і природи реагуючих речовин але не залежить від їхніх концентрацій. Отже, в оборотних реакціях рівновага встановлюється, коли

відношення добутку концентрацій продуктів реакції та добутку концентрації вихідних речовин у відповідних ступенях стає рівним деякий сталій величині.

Для гомогенної оборотної реакції: $H_{2(г)} + I_{2(г)} \leftrightarrow 2HI_{(г)}$, константа рівноваги дорівнює:

$$K = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} C_{I_2}}.$$

У випадку гетерогенних реакцій концентрації твердих речовин не входять у вираз константи рівноваги.

Зсув хімічної рівноваги.

Стан хімічної рівноваги в даних умовах може зберігатися тривалий час. При зміні хоча б одного з зовнішніх умов (температури, тиску, концентрації) рівновага порушується, тому що при цьому швидкості протилежних процесів змінюються в різному ступені. Напрямок зсуву хімічної рівноваги визначається ***принципом Ле-Шателье-Брауна***:



А. Л. Ле Шателье (1850–1936)



К. Ф. Браун (1850–1918)

Принцип Ле-Шателье-Брауна: при зміні зовнішніх умов у рівноважній системі відбудеться зсув рівноваги в бік тієї реакції, що протидіє зміні.

- ***Вплив температури.*** Підвищення температури призведе до зсуву рівноваги в напрямку ендотермічної реакції, зниження – в напрямку екзотермічної реакції. У реакціях, які відбуваються без теплових ефектів, (наприклад, етерифікації) зміна температури не впливає на рівновагу.

Для реакції $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 + 92$ кДж (+Q):

пряма реакція $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 + 92$ кДж (+Q) є екзотермічною,

а ***зворотня реакція*** $2NH_3 \leftrightarrow N_2 + 3H_2 - 92$ кДж (–Q) є ендотермічною

Оскільки пряма реакція йде з виділенням тепла +Q (екзотермічна), а зворотна – з поглинанням тепла – Q (ендотермічна), то:

- при підвищенні температури (з 50 °С до 100 °С) – рівновага реакції зміщується у бік зворотної реакції – ліворуч (←).

- при зниженні температури (зі 100 °С до 50 °С) – рівновага реакції зміщується у бік прямої реакції – праворуч (→).

- ***Вплив тиску*** (для газів). Зміна тиску зміщує рівновагу тих оборотних реакцій, які йдуть зі зміною числа моль газоподібних речовин. Збільшення тиску зміщає рівновагу газових реакцій убік процесів, що протікають з утворенням меншого числа молекул газу, зменшення – убік утворення більшого числа молекул. У процесах, що не супроводжуються зміною об'єму, тиск практично не впливає на зсув рівноваги.

Для реакції $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$,

1 моль + 3 моль ↔ 2 моль,

пряма реакція $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ проходить зі зменшенням числа моль газу, а зворотня *реакція* $2NH_3 \leftrightarrow N_2 + 3H_2$ проходить зі збільшенням числа моль газу.

- при підвищенні тиску – рівновага реакції зміщується у бік прямої реакції (→);

- при зниженні тиску – рівновага реакції зміщується у бік зворотної реакції (←).

- ***Вплив концентрації.*** Збільшення концентрації вихідних речовин або зменшення концентрації кінцевих продуктів (видалення їх із сфери реакції) сприяє протіканню прямої реакції і навпаки.

Для реакції $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ при збільшенні концентрації початкових речовин (N_2 і H_2) рівновага зміщується у бік зменшення концентрацій цих речовин, тобто у бік утворення продуктів реакції (NH_3) (→), в протилежному випадку – навпаки.

Каталізатори не здатні впливати на стан хімічної рівноваги, оскільки вони однаково прискорюють швидкість прямої і зворотної реакцій. У присутності каталізатора хімічна рівновага встановлюється швидше.

ЛЕКЦІЯ VI

ТЕМА: БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Мета: Сформувати уявлення про будову комплексних сполук, їх класифікацію, природу хімічного зв'язку, процес дисоціації комплексних сполук.

Навчальні питання:

1. Будова комплексних сполук. Основні положення координаційної теорії А. Вернера.
2. Класифікація комплексних сполук.
3. Номенклатура комплексних сполук.

4. Стан комплексних сполук у розчинах.
5. Координаційні сполуки в навколишньому середовищі.

1. Будова комплексних сполук. Основні положення координаційної теорії А. Вернера.

Всю різноманітність неорганічних сполук можна умовно поділити на дві категорії: ***сполуки першого порядку*** *(*оксиди, деякі кислоти, солі: CuO, HBr, NaCl та ін.) і ***сполуки вищого порядку*** (комплексні сполуки, які є продуктами взаємодії певних сполук першого порядку).

Основні принципи утворення комплексних сполук вперше були викладені у 1893 році швейцарським хіміком А. Вернером у вигляді так званої координаційної теорії.

Основні положення координаційної теорії:

- У молекулі будь-якої комплексної сполуки один із іонів займає центральне місце і має назву *комплексоутворювач* або *центральний іон.*
- Навколо центрального іона розташовується або концентрується певна кількість протилежне заряджених іонів або нейтральних молекул, які називаються *лігандами* або *адендами.*
- Центральний іон з розташованими навколо нього лігандами утворює так звану *внутрішню координаційну сферу* сполуки. Іони, що знаходяться на більш далекій відстані від центрального іона, складають *зовнішню координаційну сферу* комплексної сполуки.

Число, що показує скільки лігандів розташовано навколо комплексоутворювача у внутрішній сфері, називається *координаційним числом.* Синонімом терміну «комплексна сполука» є термін – «координаційна сполука».

Складання формул комплексних сполук.

Для складання формул комплексних сполук необхідно знати:

- заряд комплексоутворювача;
- координаційне число.

Заряд комплексного іона дорівнює алгебраїчній сумі зарядів комплексоутворювача і лігандів. При зображенні хімічної формули внутрішня сфера комплексної сполуки береться у квадратні дужки. Сумарний заряд іонів, що знаходяться у зовнішній сфері, рівний за абсолютною величиною і протилежний за знаком заряду внутрішньої координаційної сфери. Якщо комплексний іон має позитивний заряд, то зовнішня сфера складається з від'ємних іонів і навпаки, якщо комплексний іон має від'ємний заряд, то іони зовнішньої сфери заряджені позитивно.

Як приклади комплексних сполук можна навести: $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $K_2[PtCl_6]$, $Na_2[Be(OH)_4]$.

Їх можна розглядати як продукти взаємодії таких молекул:

$$4KCN + Fe(CN)_2 \rightarrow K_4[Fe(CN)_6];$$
$$NiCl_2 + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2;$$
$$2KCl + PtCl_4 \rightarrow K_2[PtCl_6];$$
$$2NaOH + Be(OH)_2 \rightarrow Na_2[Be(OH)_4].$$

В наведених прикладах центральними іонами-комплексоутворювачами є Fe^{2+}, Ni^{2+}, Pt^{4+}, Be^{2+}, а лігандами відповідно CN^-, NH_3^0, Cl^-, OH^-, які разом з центральними іонами утворюють внутрішню координаційну сферу, обмежену квадратними дужками.

2. Класифікація комплексних сполук.

В залежності від ***заряду внутрішньої сфери*** всі комплексні сполуки можна поділити на три категорії:

- ***Комплексні сполуки катіонного характеру*** – в яких комплексний іон має позитивний заряд. Роль лігандів в цих випадках, як правило, виконують нейтральні молекули. Наприклад, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$. Їх можна розглядати як продукт взаємодії таких речовин:

$$CuSO_4 + 4NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O;$$
$$CaCl_2 + 6H_2O \rightarrow [Ca(H_2O)_6]Cl_2.$$

У водних розчинах такі комплексні сполуки дисоціюють за схемою:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-};$$
$$[Ca(H_2O)_6]Cl_2 \rightarrow [Ca(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-.$$

- ***Комплексні сполуки аніонного характеру*** – комплексний іон який має від'ємний заряд внаслідок координації навколо позитивно зарядженого комплексоутворювача від'ємних лігандів, сумарний заряд яких по абсолютній величині перевищує заряд комплексоутворювача. Наприклад, $K_2[CuCl_4]$; $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Вони можуть бути одержані таким чином:

$$2KCl + CuCl_2 \rightarrow K_2[CuCl_4];$$
$$6NaNO_2 + Co(NO_3)_3 \rightarrow Na_3[Co(NO_2)_6] + 3NaNO_3.$$

У водних розчинах такі комплексні сполуки дисоціюють на комплексні іони і катіони зовнішньої сфери:

$$K_2[CuCl_4] \rightarrow 2K^+ + [CuCl_4]^{2-};$$
$$Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow 3Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-}.$$

- ***Молекулярні комплексні сполуки*** – в яких абсолютні величини зарядів комплексоутворювачів і лігандів рівні. Водні розчини таких

комплексних сполук не є електролітами. Наприклад, $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Але існують сполуки, до складу яких входять два і більше центральних атоми – так звані ***багатоядерні*** координаційні сполуки.

Багатоядерні координаційні сполуки – декілька центральних атомів, які оточені координованими лігандами, зв'язуються між собою за допомогою місткових атомів або атомних угруповань. Роль містків можуть виконувати іони OH^-, NH_2^-, O_2^{2-}, S^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-}. Місткові ліганди координуються до двох центральних атомів (належать одночасно двом внутрішнім сферам), а тому вони характеризуються більш низькою реакційною здатністю у порівнянні із звичайними лігандами. Прикладом найпростіших багатоядерних комплексів може бути:

$$[(NH_3)_5Co\text{-}NH_2Co(NH_3)_5]Cl_5.$$

Таблиця 2

Координаційні числа деяких комплексоутворювачів

Координаційне число	Комплексоутворювач	Приклади комплексних сполук
2	Ag^+	$[Ag(NH_3)_2]NO_3$, $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$
	Cu^+	$[Cu(NH_3)_2]Cl$, $Na[Cu(CN)_2]$
	Au^+	$K[Au(CN)_2]$
4	Cu^{2+}	$H_2[CuCl_4]$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$
	Hg^{2+}	$K_2[HgI_4]$, $[Hg(NH_3)_4](NO_3)_2$
	B^{3+}	$H[BF_4]$
	Pt^{2+}	$K_2[PtCl_4]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
	Co^{2+}	$(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$
	Zn^{2+}	$[Zn(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[Zn(OH)_4]$

Продовження таблиці 2

Координаційне число	Комплексоутворювач	Приклади комплексних сполук
6	Cr^{3+}	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $K_3[Cr(SCN)_6]$
	Co^{3+}	$[Co(NH_3)_6]Br_3$, $K_3[Co(CN)_6]$
	Al^{3+}	$Na_3[AlF_6]$, $K_3[Al(OH)_6]$
	Pt^{4+}	$H_2[PtCl_6]$
	Si^{4+}	$Na_2[SiF_6]$
	Fe^{2+}	$K_4[Fe(CN)_6]$
	Fe^{3+}	$K_3[Fe(CN)_6]$

Найбільш розповсюдженими координаційними числами є 2, 4, 6, однак можливі інші їх значення. Для кожного комплексоутворювача характерне певне

значення координаційного числа, однак іноді один і той же центральний іон може мати різне значення координаційних чисел. Наприклад, $(NH_4)_2[Co^{2+}(SCN)_4]$; $[Co^{2+}(NH_3)_6]Cl_2$. В цих випадках Co^{2+} має значення координаційних чисел 4 і 6.

За **належністю до певного класу хімічних сполук** розрізняють:

- комплексні кислоти (наприклад, $H[AuCl_4]$);
- комплексні основи (наприклад, $[Ag(NH_3)_2]OH$);
- комплексні солі (наприклад, $K_3[Fe(CN)_6]$).

Лігандами можуть бути:

- нейтральні молекули (H_2O, NH_3, CO): $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $[Co^{2+}(NH_3)_6]Cl_2$;
- одноатомні аніони (F^-, Cl^-, Br^-): $K_2[CuCl_4]$; $H_2[PtCl_6]$;
- складні кислотні залишки (CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CN^-, NO_2^-): $Na_3[Co(NO_2)_6]$; $K_3[Al(OH)_6]$.

Кількість місць, які займає кожний ліганд у координаційній сфері, називають координаційною ємністю цього ліганду або ***дентатністю***. Більшість лігандів у координаційній сполуці займають одне місце і називаються ***монодентатними***. Але можливі випадки, коли ліганди мають кілька функціональних груп і завдяки цьому можуть з'єднуватись з центральним атомом через два або більше атомів. Такі ліганди займають навколо комплексоутворювача два, три або більше місць і називаються бі-, три- та ***полідентатними***

За дентантністю ліганди поділяють:

- ***Монодентатні*** – це ліганди, які дають центральному атому одну електронну пару, займають одне координаційне місце. Прикладом монодентатних лігандів може бути H_2O, NH_3, SCN^-, NO_2^-, CN^- та ін.
- ***Полідентатні*** – це ліганди, в яких два і більше атомів здатні утворювати зв'язок з центральним атомом і займають відповідне число координаційних місць. Такими лігандами у більшості випадків бувають молекули органічних речовин. У цих випадках комплексоутворювач зв'язаний з лігандом більш ніж одним зв'язком. Ці зв'язки можуть бути електровалентними, якщо у складі ліганду містяться солетворні групи (-COOH, -OH та ін.), атом гідрогену, який здатний зміщуватися на метал, а також донорно-акцепторними при наявності у ліганду атомів-донорів (-NH_2, -NHR, =CO). Прикладами таких комплексних сполук можуть бути сполуки металів-комплексоутворювачів з етилендіаміном ($H_2N–CH_2–CH_2–NH_2$), амінооцтовою кислотою ($H_2N–CH_2–COOH$), щавлевою кислотою ($H_2C_2O_4$). Більш складні амінокарбонові кислоти та їх аналоги виявляють властивості полідентатних лігандів і називаються *комплексонами*, наприклад, етилендіамінтетраоцтова кислота – тетрадентатний ліганд, що здатний утворювати міцні хелатні комплексні

сполуки з великою кількістю металів (ЕДТА). Важливою особливістю циклічних сполук є їх висока стійкість.

За **природою лігандів** відрізняють:

- аквакомплекси (лігандами є молекули H_2O);
- амінокомплекси (лігандами є молекули NH_3);
- ацидокомплекси (лігандами є кислотні залишки), гідроксокомплекси (лігандами є групи OH^-).

3. Номенклатура комплексних сполук.

Основні положення сучасної номенклатури комплексних сполук можна звести до таких правил:

1. У назві будь яких типів комплексних сполук спочатку називають аніон, а потім у родовому відмінку катіон:

а) назву катіонних комплексів починають з характеристики зовнішньої сфери комплексної сполуки;

б) для аніонних комплексів після характеристики складу внутрішньої сфери вказують назву іонів зовнішньої сфери.

2. Для всіх типів комплексних сполук (катіонних, аніонних, молекулярних) подається повна характеристика внутрішньої сфери. В першу чергу вказуються у алфавітному порядку назви аніонів-лігандів, додаючи до них закінчення – **«о»** (F^--фторо, Cl^--хлоро-, CN^--ціано, OH^--гідроксо, SO_3^{2-}-сульфіто, SCN^--тіоціанато, SO_4^{2-}-сульфато, $C_2O_4^{2-}$-оксалато, $P_2O_7^{4-}$-дифосфато тощо). Число лігандів позначається грецькими числівниковими префіксами: 1-моно, 2-ди, 3-три, 4-тетра, 5-пента, 6-гекса та ін. (числівник моно- як правило опускається).

Далі називають ліганди – нейтральні молекули. У першу чергу амоніак та його похідні, воду і т. ін. При цьому користуються такими поширеними термінами: NH_3 – амоніак, H_2O – аква, NO – нітріл, CO – карбоніл. Інші ліганди зберігають свої звичайні назви.

3. Останнім називають центральний атом (комплексоутворювач):

а) якщо центральний атом входить до складу катіона або молекули, то використовують українську назву цього елемента і в дужках після нього римськими цифрами зазначають ступінь його окиснення;

б) якщо центральний атом входить до складу аніона, використовують латинську назву елемента, додаючи закінчення – **«ат»**, а в дужках після нього римськими цифрами зазначають ступінь його окиснення;

в) у випадку молекулярних комплексів вказують українську назву комплексоутворювача, а заряд його не зазначається.

Якщо комплексна сполука є ***аніоном***, то при її назві, насамперед, називають внутрішню координаційну сферу у такому порядку:

- Спочатку називають ліганди в такому ж порядку, як і в катіонних комплексах, з таким же закінченням (аніонні, потім нейтральні).
- Далі йде назва центрального атома із суфіксами -а, -о, -і (и), -е, -ан, -он, -ін, -ен, які вказують на ступінь окиснення центрального атома, до яких далі додаються закінчення -ат.
- Після цього у родовому відмінку ставлять назву катіона, що знаходиться у зовнішній сфері комплексу.

Наприклад: $NH_4[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ – тетранітродиамінкобальтиат амонію;

$K_4[Fe(CN)_6]$ – гексаціаноферроат калію;

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексаціаноферріат калію.

Якщо комплексна сполука є ***катіоном***, то назва комплексу складається наступним чином:

- Ліганди, які є кислотними залишками, називають в алфавітному порядку додаючи до їх назви закінчення –о.
- Після назви лігандів-аніонів називають ліганди, які є нейтральними молекулами, зберігаючи їх назви. Винятками є амоніак і вода, які позначаються як «амін» та «акво» («аква»), а також карбоніл (CO), нітрил (NO).
- Перед назвами лігандів (як аніонів так і нейтральних молекул) використовують грецькі числівники: ди – 2, три – 3, тетра – 4, пента – 5, гекса – 6 та інші, які вказують на їх число у комплексі.
- Після назви лігандів слідує назва центрального атома. Назву центрального атома складають із його латинської назви, додаючи до неї закінчення, яке вказує на ступінь окиснення центрального атома
- Після назви центрального атома йде назва аніона зовнішньої сфери.

Виходячи із цього, назви наведених нижче катіонних комплексних сполук будуть наступні:

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ – гексаамінкобальти хлорид;

$[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ – хлоропентамінкобальти хлорид;

$[CoCl(NH_3)_5]SO_4$ – хлоропентамінкобальти сульфат;

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – диамінаргента хлорид;

$[CrEn_2(H_2O)_2]Cl_3$ – диетилендиаміндиаквохроміх лорид.

Якщо комплексна сполука є ***нейтральною***, то її назва складається:

- Як і при назві катіонних комплексів, йде назва лігандів (аніонні, нейтральні).
- Після цього йде назва центрального атома але в цьому випадку не потрібні закінчення, які позначають ступінь окиснення центрального атома (на це вказує заряд лігандів-аніонів, що входить в склад внутрішньої координаційної сфери).

Наприклад: $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ – тринітротриамінкобальт;

$[PtBr_4(NH_3)_2]$ – тетрабромодиамінплатина.

4. Стан комплексних сполук у розчинах.

Більшість координаційних сполук у розчинах виявляють властивості сильних електролітів внаслідок дисоціації їх на комплексні іони та іони, що складають зовнішню сферу. Така дисоціація комплексних сполук має назву ***первинної.*** Наприклад:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-};$$

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}.$$

За допомогою характерних хімічних реакцій можна встановити наявність у розчині простих і комплексних іонів.

1. Так, у першому випадку, якщо подіяти на розчин $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ розчином солі барію, утворюється осад $BaSO_4$:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + Ba(NO_3)_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](NO_3)_2 + BaSO_4\downarrow,$$

що підтверджує наявність у розчині іонів $\mathbf{SO_4^{2-}}$. Це рівняння може бути записано у іонному вигляді:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2NO_3^- \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2NO_3^- + BaSO_4\downarrow,$$

або скорочене іонне рівняння:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\downarrow.$$

Якщо на цей же розчин подіяти лугом, осад $Cu(OH_2)$ не утворюється, оскільки іони Cu^{2+} знаходяться у складі комплексних катіонів.

2. У розчині $K_3[Fe(CN)_6]$ можна встановити наявність комплексних аніонів при дії солей феруму(II). Утворюється специфічний осад турнбулевої синьки:

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 3FeSO_4 \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 3K_2SO_4.$$

Повне іонне рівняння цієї реакції:

$$6K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 3Fe^{2+} + 3SO_4^{2-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6K^+ + 3SO_4^{2-}$$

або скорочене:

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 3Fe^{2+} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow.$$

Луг у цьому випадку не осаджує $Fe(OH)_3$, тому що в розчині практично відсутні іони Fe^{3+}.

Однак, використовуючи особливо чутливі прийоми, можна встановити наявність у розчинах невеликої кількості вільних іонів-комплексоутворювачів. Ці факти свідчать про ***вторинну дисоціацію*** комплексних іонів на складові частини.

Дисоціація комплексних іонів відбувається в незначній мірі (ступені) подібно слабким електролітам і підкоряється закону діючих мас. Кількісно охарактеризувати цей процес можна за допомогою ***константи дисоціації комплексного іона.*** Для рівноваги:

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + 4NH_3;$$

$$K_{дис} = \beta_н = \frac{\left[Zn^{2+}\right]\left[NH_3\right]^4}{\left[Zn(NH_3)_4\right]^{2+}} = 4 \cdot 10^{-10}.$$

Константа рівноваги процесу дисоціації комплексних іонів одержала назву ***константи нестійкості*** $\beta_н$. Замість значень констант нестійкості все частіше використовують їх обернені величини, що мають назву ***констант стійкості*** $\beta_с$. Ці дві константи зв'язані між собою простим співвідношенням:

$$\beta_с = \frac{1}{\beta_н}$$

Для наведеної рівноваги:

$$\beta_с = \frac{1}{\beta_н} = \frac{\left[Zn(NH_3)_4\right]^{2+}}{\left[Zn^{2+}\right]\left[NH_3\right]^4} = 2{,}5 \cdot 10^9$$

Вторинна дисоціація комплексних іонів відбувається ступінчасто:

$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow [Zn(NH_3)_3]^{2+} + NH_3$ I ст.

$[Zn(NH_3)_3]^{2+} \leftrightarrow [Zn(NH_3)_2]^{2+} + NH_3$ II ст.

$[Zn(NH_3)_2]^{2+} \leftrightarrow [Zn(NH_3)]^{2+} + NH_3$ III ст.

$[Zn(NH_3)]^{2+} \leftrightarrow [Zn^{2+}] + NH_3$ IV ст.

Процеси вторинної дисоціації визначаються стійкістю комплексних іонів. Чим стійкішим є комплексний іон, тим більше рівновага дисоціації зміщується вліво.

Кожний ступінь дисоціації комплексного іона кількісно характеризується константою рівноваги, яка одержала назву ***ступінчастої константи стійкості.***

Для $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ таких констант буде чотири:

$$\beta_1 = \frac{\left[Zn(NH_3)_4^{2+}\right]}{\left[Zn(NH_3)_3^{2+}\right]\left[NH_3\right]}; \qquad \beta_2 = \frac{\left[Zn(NH_3)_3^{2+}\right]}{\left[Zn(NH_3)_2^{2+}\right]\left[NH_3\right]};$$

$$\beta_3 = \frac{\left[Zn(NH_3)_2^{2+}\right]}{\left[Zn(NH_3)^{2+}\right]\left[NH_3\right]}; \qquad \beta_4 = \frac{\left[Zn(NH_3)^{2+}\right]}{\left[Zn^{2+}\right]\left[NH_3\right]},$$

де $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3 < \beta_4$ – перша молекула аміаку відщеплюється від комплексного іону найлегше, друга – важче, остання – найважче.

Добуток ступінчастих констант стійкості приводить до виразу загальної константи стійкості комплексного іона:

$$\beta_с = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \beta_4 = \frac{\left[Zn(NH_3)_4^{2+}\right]}{\left[Zn^{2+}\right]\left[NH_3\right]^4}.$$

Також ступінчасто дисоціюють і комплексні аніони:

$$[HgI_4]^{2-} \leftrightarrow [HgI_3]^- + I^- \qquad \beta_1 = \frac{[HgI_4^{2-}]}{[HgI_3^-][I^-]};$$

$$[HgI_3]^- \leftrightarrow HgI_2 + I^- \qquad \beta_2 = \frac{[HgI_3^{2-}]}{[HgI_2][I^-]};$$

$$HgI_2 \leftrightarrow HgI^+ + I^- \qquad \beta_3 = \frac{[HgI_2]}{[HgI^+][I^-]};$$

$$HgI^+ \leftrightarrow Hg^{2+} + I^- \qquad \beta_4 = \frac{[HgI^+]}{[Hg^{2+}][I^-]}.$$

Значення констант стійкості (нестійкості) наводяться в довідниках з хімії; за їх величинами можна кількісно порівнювати різні комплексні сполуки, передбачати перебіг хімічних реакцій, в яких відбувається комплексоутворення. Із математичного виразу константи стійкості випливає висновок: чим менш рівноважні концентрації продуктів дисоціації комплексних іонів, тим більше значення константи стійкості і тим міцніше комплексний іон.

5. Координаційні сполуки в навколишньому середовищі.

Явище життя на молекулярному рівні за своєю головною суттю являє собою складну сукупність десятків тисяч хімічних реакцій, серед яких більшість відбувається за участю комплексних сполук. В організмах тварин і рослин комплексні сполуки виконують різноманітні функції: накопичення і переміщення різних речовин та енергії, обмін і блокування функціональних груп, участь в окисно-відновних реакціях, утворення і розщеплення хімічних зв'язків тощо.

Комплексні сполуки у житті рослин. Живі організми потребують енергії для свого існування, росту і відтворення. Первинним джерелом цієї енергії є Сонце. Однак в процесі розвитку життя на Землі і появи нових різноманітних організмів у багатьох з них розвинулась здатність одержувати енергію непрямим шляхом, а опосередковано, через її засвоєння іншими організмами. Наприклад, людина позбавлена здатності прямого використання сонячної енергії. Замість цього вона використовує рослинні і тваринні продукти, як джерело вже накопиченої енергії.

Найважливішим способом перетворення сонячної енергії у форми, придатні для використання живими організмами, є *фотосинтез*. В ході фотосинтезу в листках рослин, карбон(IV) оксид і вода перетворюється на глюкозу і цей процес супроводжується виділенням кисню:

$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow h\nu\ C_6H_{12}O_6 + 6O_2.$$

Необхідна для цього енергія надходить з видимої частини сонячного спектру. Фотони енергії поглинаються фотосинтезатором – хлорофілом, який містять зелені листки рослин. ***Хлорофіл*** являє собою координаційну сполуку типу металпорфіринів – принциповий аналог гему крові. Він містить іон Mg^{2+} у складі порфіринового циклу (Рис. 8).

Зелений колір хлорофілу обумовлений тим, що він здатний поглинати червоне і синє випромінювання і відбиває зелене світло.

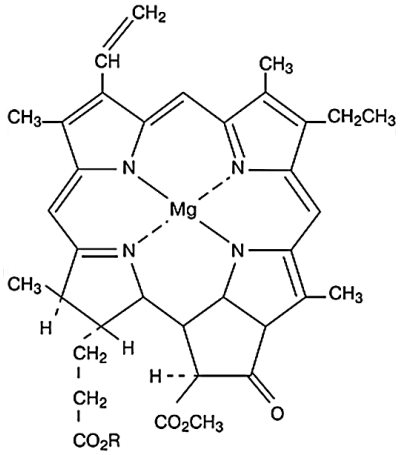


Рис. 8. Будова молекули хлорофілу

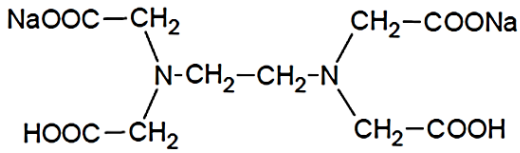
Таким чином, фотосинтез рослин – це природний механізм перетворення сонячної енергії в енергію фосфатних зв'язків макроергічних молекул (АТФ та ін.) за участю комплексних сполук, від якого залежить підтримання життя всіх біологічних систем в земних умовах.

Дуже важливе значення для життєдіяльності рослин мають складні природні сполуки з властивостями лігандів, які одночасно є акумуляторами енергії. Приклад таких сполук – ***гумус*** ґрунту, як продукт біохімічного перетворення органічних решток за участю мікроорганізмів, вологи та кисню атмосфери. У сухому стані – це неплавкий аморфний темно-бурий порошкоподібний продукт, із якого можна виділити гумінові та фульвові кислоти – високомолекулярні конденсовані ароматичні сполуки. Гумінові кислоти входять до складу органічної маси торфу (25–50 %), землистого та блискучого бурого вугілля (відповідно 45–60 та 5–15 %), окисленого кам'яного вугілля (до 60 %). Гумінові кислоти з металами утворюють комплексні сполуки за рахунок великої кількості донорних атомів нітрогену, сульфуру, оксигену.

Необхідність пошуку різноманітних шляхів вирішення енергетичних проблем, в тому числі і в рослинництві, першочергове завдання сучасності. Адже відомо, що інтенсифікація промислового виробництва добрив, як джерела живлення та енергії для рослин, все більше буде залежати від дефіциту енергоносіїв. Згідно зроблених оцінок розвіданих світових запасів, вугілля повинно вистачити на декілька сотень років, запасів нафти – приблизно на 70 років, а природного газу – приблизно на 50 років. В цьому відношенні постійно відновлюваним джерелом енергії є органічна речовина рослин та тварин, із якої можна одержувати концентровані добрива – гумати. Оскільки процес гуміфікації органічних решток в природі займає багато часу, то приоритетними стають керовані процеси переробки органічних решток методами їх біоконверсії з

використанням ***метало-комплексних каталізаторів*** та ферментів.

Ще більший інтерес являють ***комплексонати*** металів-мікроелементів для рослин закритого ґрунту, що характеризуються такими особливостями: формування великої надземної маси, слабкий розвиток кореневої системи, подовжений період вегетації, що потребує підвищеного використання елементів живлення. В цьому випадку заміна неорганічних солей мікроелементів їх комплексонатами не лише забезпечує більшу біологічну активність, а й попереджує перехід іонів металів у нерозчинні форми при взаємодії з фосфорними добривами та карбонатами. Тому поряд з безпосереднім використанням комплексонатів металів у якості мікродобрив, доцільно підвищувати рухомість нерозчинних сполук мікроелементів ґрунту додаванням до нього штучних та природних комплексонатів, наприклад ЕДТА, ДТПА та гумінових препаратів.



етилендіамінтетраацетат натрію (ЕДТА)

Не менше значення при цьому має використання мінеральних добрив з добавками активних сполук мікроелементів. При збагаченні фосфорних, азотних та калійних добрив неорганічними солями металів-мікроелементів лише частково вдається зберігати їх розчинність, рухомість та доступність для рослин. Властивість комплексонів утворювати з біометалами розчинні у воді і високостійкі у фосфатних, сульфатних, карбонатних та хлоридних розчинах сполуки, є передумовою їх використання у якості *модифікаторів мінеральних добрив* (внесення в ґрунт механічних сумішей добрив і комплексонів, обпудрювання гранул добрив комплексонами, введення комплексонів до складу добрив тощо).

Особливо це актуально для рідких комплексних добрив з мікроелементами, висока активність яких широковідома. Недоліком рідких комплексних добрив, основними компонентами яких є NH_4^+, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, K^+, Cl^-, $CO(NH_2)_2$, є їх нестійкість при зберіганні, що зумовлена осадженням із розчину фосфатів металів. Щоб запобігти цьому і підвищити біологічну активність металів-мікроелементів до складу рідких комплексних добрив вводять комплексони. У цьому відношенні перспективним є використання не індивідуальних комплексонів, а реакційних та маточних розчинів їх виробництва або гуматів, а замість дефіцитних металів – мікроелементи з промислових відходів.

ЛЕКЦІЯ VII

ТЕМА: ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ

Мета: Сформувати уявлення про основні закономірності протікання окисно-відновних реакцій та принципи складання окисно-відновних реакцій методом електронного та електронно-іонного балансу.

Навчальні питання:

1. Ступінь окиснення. Поняття окисника і відновника.
2. Окисно-відновні властивості простих речовин та сполук елементів.
3. Типи окисно-відновних реакцій.
4. Фактори, що впливають на перебіг окисно-відновних реакцій.
5. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.

1. Ступінь окиснення. Поняття окисника і відновника.

Ступінь окиснення – це умовний заряд, який виникає на атомі в складі хімічної сполуки, внаслідок того, що атом віддає або приєднує електрони. Ступінь окиснення елементу може бути негативною, позитивною або дорівнювати нулю.

За зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу реагуючих речовин та продуктів їх взаємодії, хімічні реакції ділять на дві групи:

1) реакції, які відбуваються без зміни ступеня окиснення елементів.

Продукти реакції у даному випадку утворюються внаслідок перегрупування атомів чи іонів. До них належать реакції:

- обміну $BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$;
- полімеризації $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$;
- комплексоутворення $HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$;
- сполучення (деякі реакції) $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$;
- термічного розкладу $MnCO_3 = MnO + CO_2$;

2) реакції, що відбуваються зі зміною ступеня окиснення елементів. Такі реакції ***називають окисно-відновними***:

$$Mn^0 + 2\,H^{+1}{}_2O = Mn^{+2}(OH)_2 + H_2{}^0.$$

У 1905–1914 роках вчені-хіміки Л. В. Писаржевський, А. І. Михайленко, С. О. Даїн, М. О. Шилов розробили ***теорію окисно-відновних реакцій***.

Окисно-відновними називають *реакції, які супроводжуються переходом електронів від одних молекул або іонів до інших, внаслідок чого змінюється ступінь окиснення елементів.*

Речовину, яка містить елемент, що віддає електрони, називають ***відновником***. Процес віддачі електронів атомами, молекулами, простими чи складними іонами, внаслідок якого збільшується ступінь окиснення елементів, називають *окисненням.*

Речовину, яка містить елемент, що приєднує електрони, називають ***окисником***. Процес приєднання електронів атомом, молекулою або іоном, який спричиняє зменшення ступеня окиснення елементів, називають *відновленням.*

Наприклад, у реакції: $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$ ферум та гідроген змінюють ступінь окиснення: ферум від 0 до +2 і гідроген від +1 до 0. Ферум є відновником, оскільки у реакції кожен атом феруму віддає два електрони, внаслідок чого його ступінь окиснення збільшується – відбувається процес окиснення феруму. Окисником у реакції є катіони гідрогену, які приєднують електрони, зменшують ступінь окиснення від + 1 до 0, внаслідок чого іони гідрогену відновлюються.

Електронні рівняння цих перетворень мають вигляд:

$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$ – процес окиснення відновника;

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ – процес відновлення окисника.

Процеси відновлення та окиснення елементів перебігають одночасно і загальне число електронів, відданих відновником, дорівнює загальному числу електронів, які приймає окисник.

2. Окисно-відновні властивості простих речовин та сполук елементів.

Залежно від положення елементів у періодичній системі їх окисно-відновні властивості змінюються від виражених відновних у лужних металів до окиснювальних у галогенів.

У елементів середніх груп періодичної системи мало виражені окислювальні та відновні властивості, вони проявляють слабко виражену окисно-відновну двоїстість.

Оскільки електронегативність елементів характеризує неметалічні властивості їх простих речовин, за значенням електронегативності можна оцінювати окисно-відновні властивості простих речовин елементів. Елементи-окисники мають велике значення електронегативності: $E_н$ = 3,5–4,0. Елементи-відновники мають електронегативність меншу за одиницю $E_н < 1$. Елементи, які в однаковій мірі проявляють окислювальні та відновні властивості, мають значення електронегативності $E_н = 2$, що відповідає поділу елементів на метали та неметали.

Катіони металів у вищому ступені окиснення мають лише окислювальні властивості, оскільки атоми цих елементів уже віддали валентні електрони і тепер спроможні лише приймати їх. Найбільші окислювальні властивості

мають катіони малоактивних металів. Це катіони Cu^{2+}, Ag^{+}, Au^{3+}, Pb^{4+}, Sn^{4+}, які відновлюються внаслідок реакції до атомів відповідних елементів або катіонів у нижчому ступені окиснення.

Катіони лужних і лужноземельних металів – слабкі окисники. У нижчому ступені окиснення катіони металів мають окисно-відновну двоїстість, з більш вираженими відновними властивостями. Так, катіони Fe^{2+}, Cu^{+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}, Sn^{2+} є сильними відновниками, вони здатні віддавати електрони і утворювати катіони у вищому ступені окиснення.

Залежно від ступеня окиснення елементів, складні речовини проявляють відновні або окислювальні властивості. Якщо елементи (метали або неметали) знаходяться у сполуці у вищому ступені окиснення, то сполука або іон має лише окислювальні властивості та відновлюється внаслідок реакції до сполуки, яка містять елемент у нижчому ступені окиснення. Так, оксиди Mn_2O_7, N_2O_5, CrO_3, Cl_2O_7, PbO_2 є сильними окисниками. Аніони солей або кислот, які містять елемент (метал або неметал), у вищому ступені окиснення проявляють сильні окислювальні властивості. Наприклад, сполуки, які містять SO_4^{2-}, NO_3^{-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^{-} – іони є сильними окисниками, здатними окислювати малоактивні метали та неметали:

$$Cu + 2H_2SO_{4(к)} = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O;$$

$$As + 5HNO_3 = H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O.$$

Якщо до складу сполук входять елементи, які знаходяться у проміжному ступені окиснення, то такі речовини проявляють окисно-відновну двоїстість. Пероксид гідрогену H_2O_2, натрію нітрит $NaNO_2$, натрію сульфіт Na_2SO_3, MnO_2, Cr_2O_3 у реакціях виявляють окисно-відновну двоїстість. Наприклад, H_2O_2 у реакції з $KMnO_4$ є відновником, а при взаємодії з KI проявляє окислювальні властивості:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O;$$

$$2KI + H_2O_2 = I_2 + 2KOH.$$

Таблиця 3

Найважливіші окисники та відновники

Відновники	Окиснена форма відновника
Метали	У кислому середовищі утворюють катіони: $Zn - 2\overline{e} = Zn^{2+}$ У нейтральному середовищі утворюють оксиди і гідроксиди: $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$ $Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 + H_2$ У лужному середовищі утворюють гідроксокомплекси: $Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2\left[Zn(OH)_4\right] + H_2$

Продовження таблиці 3

Відновники	Окиснена форма відновника
Неметали з малим значенням електронегативності	$H_2 - 2\bar{e} = 2H^{+1}$ $C - 4\bar{e} = C^{+4}$ у формі CO_2 $S - 4\bar{e} = S^{+4}$ у формі SO_2 у надлишку кисню та у формі SO_3^{2-} у лужному середовищі $S - 6\bar{e} = S^{+6}$ у формі SO_4^{2-} у кислому середовищі дією сильних окисників
Катіони металів у нижчому ступені окиснення	Утворюють катіони у вищому ступені окиснення або входять до складу аніонів: $Fe^{+2} - \bar{e} = Fe^{+3}$ $Cr^{+3} - 3\bar{e} = Cr^{+6}$ у формі $Cr_2O_7^{2-}$ у кислому середовищі у формі CrO_4^{2-} у лужному середовищі $Mn^{+2} - 2e = Mn^{+4}$ у формі MnO_2 у нейтральному середовищі $Mn^{+2} - 4e \rightarrow Mn^{+6}$ у формі MnO_4^{2-} у лужному середовищі $Mn^{+2} - 5e = Mn^{+7}$ у формі MnO_4^- у кислому середовищі
Аніони неметалів (аніони безоксигенних кислот)	$2Br^- - 2e = Br_2$ $S^{-2} - 2e = S^0$ дією $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, O_2 $S^{-2} - 6e = S^{+4}$ у формі SO_2 у надлишку кисню $S^{-2} - 8e = S^{+6}$ у формі SO_4^{2-} під дією сильних окисників HNO_3, хлорна вода
Молекули та іони, які мають атом неметалу у проміжному ступені окиснення	$S^{+4} - 2e = S^{+6}$ у формі SO_4^{2-} дією сильних і середньої сили окисників $H_2O_2 - 2e = O_2 + 2H^+$ у кислому середовищі H_2O_2 окислюється до O_2 $N^{+3} - e = N^{+5}$ у кислому середовищі NO_2^- окислюється до NO_3^- $S_2O_3^{2-} + H_2O - 2e = S + SO_4^{2-} + 2H^+$ за недостачею сильних окисників хлорної та бромної води $2S_2O_3^{2-} - 2e = S_4O_6^{2-}$ у реакції із слабкими окисниками I_2, $FeCl_3$

Окисники	Відновлена форма окисників
Неметали з великим значенням електронегативності	Приєднують електрони з утворенням відповідних аніонів: $Cl_2 + 2e = 2Cl^-$ $O_2 + 4e = 2O^{-2}$ у формі H_2O у кислому середовищі, у формі OH^- у лужному середовищі $S + 2e = S^{-2}$ у присутності сильних відновників
Катіони металів у вищому ступені окиснення	Приєднують електрони та утворюють катіони у нижчому ступені окиснення або атоми відповідних елементів: $Fe^{+3} + e = Fe^{+2}$ $Cu^{+2} + 2e = Cu^0$
Іон гідрогену H^+	$2H^+ + 2e = H_2$ у реакціях з металами, які розміщені в електрохімічному ряді напруги до гідрогену
Іони та молекули, які містять елемент у вищому або високому ступені окиснення	Елемент приєднує електрони і понижує ступінь окиснення: $Cr^{+4} + e = Cr^{+3}$ у кислому середовищі у формі солі катіона Cr^{3+} $Mn^{+7} + 5e = Mn^{+2}$ у кислому середовищі у формі солі катіона Mn^{2+} $Mn^{+7} + 3e = Mn^{+4}$ у нейтральному середовищі у формі MnO_2 $Mn^{+7} + e = Mn^{+6}$ у сильно лужному середовищі у формі MnO_4^{2-} $S^{+6} + 2e = S^{+4}$ у формі SO_2 у реакції концентрованої H_2SO_4 з неметалами та малоактивними металами Pb, Cu, Hg, Ag $S^{+6} + 6e = S^0$ та $S^{+6} + 8e = S^{-2}$ у реакції з активними металами $N^{+5} + e = N^{+4}$ у формі NO_2 у реакції концентрованої HNO_3 з неметалами та малоактивними металами Cu, Hg, Ag $N^{+5} + 3e = N^{+2}$ у формі NO при взаємодії розбавленої HNO_3 з малоактивними металами $N^{+5} + 4e = N^{+1}$ у формі N_2O при взаємодії розбавленої HNO_3 з активними металами $N^{+5} + 8e = N^{-3}$ у формі NH_4NO_3 при взаємодії дуже розбавленої HNO_3 з активними металами при нагріванні

Продовження таблиці 3

Окисники	Відновлена форма окисників
Іони та молекули, які містять елемент у проміжному ступені окиснення	$H_2O_2 + 2e = 2OH^-$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$ пероксид водню H_2O_2 відновлюється до гідроксид-іонів OH^- у лужному середовищі, до H_2O у кислому середовищі $N^{+3} + 5e = N^{+2}$ у формі NO при взаємодії нітритів у кислому середовищі

3. Типи окисно-відновних реакцій.

Розрізняють три основних типи окисно-відновних реакцій:

- міжмолекулярний;
- внутрішньомолекулярний;
- диспропорціонування (дисмутації або самоокиснення-самовідновлення).

Міжмолекулярними називають окисно-відновні реакції, в яких елементи, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу різних молекул:

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

У наведеному рівнянні реакції змінюють ступінь окиснення Нітроген, що входить до складу натрію нітриту, та Манган, який міститься у молекулі перманганату калію. Елементи, що окислюються та відновлюються, входять до складу різних молекул. До міжмолекулярних окисно-відновних реакцій також належать реакції між речовинами, які містять один елемент у різних ступенях окиснення. Після реакції цей елемент має однаковий ступінь окиснення:

$$2H_2S + H_2SO_3 = 3S + 3H_2O;$$
$$NaCl + NaClO + H_2SO_4 = Cl_2 + Na_2SO_4 + H_2O.$$

Окисно-відновні реакції, внаслідок яких змінюють ступінь окиснення два різних елементи, що входять до складу однієї молекули, називають ***внутрішньомолекулярними*** реакціями. Реакції термічного розкладу сполук є внутрішньомолекулярними окисно-відновними реакціями:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O.$$

У наведеному рівнянні реакції змінюють ступінь окиснення атоми двох елементів, що входять до складу однієї молекули: відновлюється Хром, який зменшує ступінь окиснення від +6 до +3, і окислюється Нітроген, який збільшує ступінь окиснення від -3 до 0.

До внутрішньомолекулярних окисно-відновних реакцій належать також реакції розкладу речовин, які містять атоми одного елемента у різних ступенях

окиснення. Після реакції утворюється сполука, у якій цей елемент має однаковий ступінь окиснення:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O;$$
$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Реакціями ***диспропорціонування*** *(дисмутації)* називають окисно-відновні реакції, внаслідок яких одночасно збільшується і зменшується ступінь окиснення одного елемента. Наприклад, внаслідок розкладу пероксиду гідрогену, атоми Оксигену одночасно збільшують ступінь окиснення від -1 до 0 (окислюються) та зменшують його від -1 до -2 (відновлюються):

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2.$$

Уданій реакції окисником і відновником є Оксиген, який входить до складу молекули H_2O_2 у ступені окиснення -1. Подібні реакції можуть відбуватися в тому випадку, коли речовина містить елемент у проміжному ступені окиснення, тоді його атоми можуть одночасно відновлюватися та окислюватися.

$$\overset{-1}{Br_2^0} + 2NaOH = \overset{-1}{NaBr} + \overset{+1}{NaBrO} + H_2O$$

$$4\overset{+5}{NaClO_3} = \overset{-1}{NaCl} + 3\overset{+7}{NaClO_4}$$

$$3\,\overset{+6}{K_2MnO_4} + 2H_2O = 2\overset{+7}{KMnO_4} + \overset{+4}{MnO_2} + 4KOH$$

4. Фактори, що впливають на перебіг окисно-відновних реакцій.

Окисно-відновні реакції відбуваються лише за певних умов:

- pH середовища;
- температурі;
- концентрації реагуючих речовин;
- наявності каталізатора.

Окисно-відновні реакції здійснюються у різному середовищі:

- кислому (надлишок H^+-іонів);
- лужному (надлишок OH^--іонів);
- нейтральному (водному).

Вплив кислотності середовища у деяких випадках окисно-відновної взаємодії має настільки велике значення, що визначає напрямок перебігу реакції або можливість її здійснення. Наприклад, реакція:

$$I_2 + H_2O \leftrightarrow HI + HIO,$$

у лужному середовищі перебігає праворуч, а у кислому – ліворуч.

Сполуки хрому(VI) проявляють окислювальні властивості у кислому середовищі, а сполуки хрому(III) – відновні властивості у лужному середовищі. Так, хромат калію у нейтральному середовищі не окислює нітрит натрію нітрит навіть при кип'ятінні. При підкисленні цього розчину реакція відбувається при кімнатній температурі:

$$3NaNO_2 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 3NaNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O.$$

Залежно від pH середовища змінюються продукти реакції, тобто процес окиснення або відновлення буде протікати по-різному. Наприклад, перманганат-іон у кислому середовищі відновлюється до катіона Mn^{2+}, у нейтральному до MnO_2, а у лужному середовищі реакція відбувається з утворенням іона MnO_4^{2-}.

Для створення кислого середовища використовують розведену сульфатну кислоту, оскільки нітратна кислота будь-якої концентрації є сильним окисником, а хлоридна – має відновні властивості. Лужне середовище створюють за допомогою розчинів гідроксиду калію або натрію.

Аналогічно на перебіг окисно-відновних реакцій ***впливає температура***: деякі реакції відбуваються лише при нагріванні або залежно від температури утворюються різні продукти взаємодії. Наприклад, при кімнатній температурі концентрована нітратна кислота не взаємодіє з залізом, хромом, алюмінієм, а концентрована сульфатна із свинцем. При нагріванні реакційного середовища указані реакції перебігають бурхливо. При кімнатній температурі у лужному середовищі галогени диспропорціонують з утворенням сполук із ступенем окиснення -1 та +1:

$$\overset{\quad -1 \qquad +1}{Cl_2^0 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O}$$

При кип'ятінні реакційної суміші галогени окислюються сильніше, утворюючи сполуки із ступенем окиснення -1 та +5:

$$\overset{\quad -1 \qquad +5}{3Cl_2^0 + 6KOH = 5\,KCl + KClO_3 + 3H_2O}$$

Вплив концентрації реагуючих речовин на окисно-відновний процес проявляється при взаємодії кислот з металами та неметалами. Так, розведена сульфатна кислота окислює іоном гідрогену усі метали, розміщені у електрохімічному ряді напруги до гідрогену:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

та не взаємодіє з металами, які знаходяться у ряді напруги після гідрогену. Концентрована сульфатна кислота окислює сульфат-іоном малоактивні метали – мідь, ртуть, срібло, розміщені у ряді напруги після гідрогену:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Неметали легше окислюються концентрованою нітратною кислотою:

$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O;$$
$$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O.$$

При взаємодії нітратної кислоти з металами, залежно від її концентрації, утворюються різні продукти відновлення нітрат-іона:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O;$$
$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

При взаємодії нітратної кислоти з активними металами продуктами відновлення нітрат-іона можуть бути N_2, N_2O, NH_4NO_3.

Вплив каталізатора на окисно-відновну взаємодію розглянемо на прикладі реакції диспропорціонування пероксиду гідрогену та взаємодії алюмінію з йодом. Без каталізатора реакція розкладу пероксиду водню відбувається повільно. При наявності каталізатора, наприклад, мангану(IV) оксиду MnO_2 реакція відбувається миттєво:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O + O_2.$$

На взаємодію алюмінію з йодом впливає додавання невеликої кількості води. Без каталізатора реакція практично не перебігає:

$$2A1 + 3I_2 \xrightarrow{H_2O} 2\,AlI_3.$$

5. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.

Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій необхідно знати емпіричні формули речовин, які вступають в реакцію, та продуктів реакції. Продукти реакції визначають експериментально або на основі властивостей елементів.

Окисно-відновна реакція можлива лише у тому випадку, коли реакційне середовище має окисник і відновник, тобто речовини, до складу яких входять елементи, здатні зменшувати або збільшувати ступінь окиснення.

Щоб вірно записати рівняння окисно-відновної реакції, слід дотриматися закону збереження маси речовин. Тобто у лівій та правій частинах рівняння реакції повинно знаходитися однакове число атомів однотипових елементів. Також необхідно дотриматися закону збереження зарядів: у іонному рівнянні реакції сумарний заряд іонів лівої частини рівняння реакції повинен дорівнювати сумарному заряду іонів – продуктів реакції. При цьому сума зарядів іонів кожної частини рівняння може мати позитивне, негативне значення або дорівнювати нулю.

У рівнянні реакції першим записують відновник, а потім окисник. Останньою записують речовину, яка утворює реакційне середовище. Праворуч у рівнянні реакції спочатку записують продукт окиснення відновника, потім

продукт відновлення окисника. Останніми записують інші продукти, які утворилися внаслідок реакції.

Методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій:

- метод електронного балансу;
- електронно-іонний метод (метод напівреакцій).

Метод електронного балансу є універсальним, його застосовують для знаходження коефіцієнтів у рівняннях окисно-відновних реакцій, які перебігають у будь-якому агрегатному стані – твердому, газоподібному або у розчині. *Цей метод базується на врахуванні зміни ступенів окиснення елементів вихідних речовин і продуктів реакції.*

Розглянемо використання методу електронного балансу на прикладі окиснення мангану діоксиду хлоратом калію у присутності калію гідроксиду у випадку, коли суміш твердих речовин взаємодіє при підвищеній температурі у розплаві. Спочатку записують схему реакції, в якій вказують вихідні речовини та продукти взаємодії. Потім обчислюють ступені окиснення усіх елементів і знаходять серед них ті, які внаслідок реакції його змінили. Зазначають ці елементи, вказуючи їх ступінь окиснення до та після реакції. Визначають окисник та відновник:

$$\overset{+4}{Mn}O_2 + \overset{+5}{K}\overset{+5}{Cl}O_3 + KOH \rightarrow K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + K\overset{-1}{Cl} + H_2O$$

Внаслідок реакції Манган і Хлор змінили ступінь окиснення. Атом Мангану віддав два електрони, за рахунок чого збільшив свій ступінь окиснення від +4 до +6, тому мангану(IV) оксид – відновник, який окислюється до манганату калію K_2MnO_4. Атом Хлору приєднав шість електронів, зменшив ступінь окиснення від +5 до -1, тому хлорат калію $KClO_3$ – окисник, який відновився до хлориду калію.

Записують електронні рівняння (схеми), які відображають процеси окиснення та відновлення елементів:

$Mn^{+4} - 2e = Mn^{+6}$ | 3

$Cl^{+5} + 6e = Cl^{-1}$ | 1

Оскільки число електронів, які віддає відновник, повинно дорівнювати числу електронів, які приєднує окисник, знаходять найпростіші співвідношення числа молів окисника та відновника, які задовольняють цій умові. У наведеному прикладі атом Хлору приймає шість електронів, які повинні віддати 3 атоми Мангану. Тому праворуч від електронних рівнянь записують співмножники 3 і 1, за допомогою яких урівнюють число електронів, відданих Манганом і приєднаних Хлором. Співмножники 3 і 1 є стехіометричними коефіцієнтами для відновника та окисника у рівнянні окисно-відновної реакції:

$$3MnO_2 + KClO_3 + KOH \rightarrow 3K_2MnO_4 + KCl + H_2O.$$

Потім знаходять коефіцієнти для інших речовин, які приймають участь у реакції. Спочатку урівнюють число усіх катіонів, крім катіона гідрогену H^+, потім – число аніонів. Щоб урівняти число катіонів калію, необхідно до реакції взяти 6 молекул КОН. Відповідно 6 іонів гідрогену, які містять молекули калію гідроксиду, утворюють три молекули води:

$$3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O.$$

Для перевірки знайдених коефіцієнтів досить обчислити число атомів Оксигену у лівій та правій частинах рівняння. Ліворуч речовини містять 6 + 3 + 6 = 15 атомів Оксигену, праворуч 12 + 3 = 15 атомів Оксигену. Переписують рівняння окисно-відновної реакції в іонній формі:

$$3MnO_2 + K^+ + ClO_3^- + 6K^+ + 6OH^- = 6K^+ + 3MnO_4^{2-} + K^+ + Cl^- + 3H_2O.$$

Після скорочення однакових іонів у лівій та правій частинах рівняння, одержують скорочене іонне рівняння окисно-відновного процесу:

$$3MnO_2 + ClO_3^- + 6OH^- = 3MnO_4^{2-} + Cl^- + 3H_2O.$$

Іонно-електронний метод (метод напівреакцій) використовують для складання рівнянь окисно-відновних реакцій, які перебігають у розчинах електролітів. *Згідно з іонно-електронним методом враховують взаємодію іонів, які реально існують у розчині.* За цим методом процеси окиснення та відновлення речовин розглядають окремо і записують їх у вигляді іонних напівреакцій. Прості речовини, слабкі електроліти, малорозчинні та газоподібні сполуки записують у рівнянні у вигляді молекул. Потім рівняння напівреакцій підсумовують у загальне іонне рівняння. При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій за іонно-електронним методом слід дотриматися певних правил.

Розглянемо їх на прикладі складання рівняння взаємодії H_2S з калію дихроматом $K_2Cr_2O_7$ у *кислому середовищі.* Експериментально встановлено, що внаслідок взаємодії помаранчевий розчин калію дихромату стає зеленим та утворюється осад. Така зміна реакційного середовища свідчить, що дихромат-іон відновився до катіона хрому(III), а гідроген сульфід окислився до сульфуру, який утворив осад.

При визначенні коефіцієнтів у рівнянні реакції за іонно-електронним методом послідовність дій така ж, як і за методом електронного балансу. Спочатку складають схему реакції, у якій вказують вихідні речовини та продукти взаємодії, обчислюють ступені окиснення всіх елементів і визначають, які з них внаслідок реакції змінили ступінь окиснення:

$$\overset{-2}{H_2S} + \overset{+6}{K_2Cr_2O_7} + H_2SO_4 \rightarrow \overset{0}{S} + \overset{+3}{Cr_2(SO_4)_3} + \ldots$$

Три крапки у схемі реакції свідчать про те, що внаслідок взаємодії утворюються ще інші продукти реакції, які не приймають участь у окисно-відновному процесі.

У даній реакції відновником є гідроген сульфід, атом Сульфуру якого віддає два електрони і збільшує ступінь окиснення від -2 до 0, а окисником – калію дихромат, атом Хрому якого приймає три електрони і зменшує ступінь окиснення від +6 до +3. Складають іонну схему реакції, в якій записують лише ті іони і молекули, які приймають участь у окисно-відновному процесі:

$$H_2S + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow S + Cr^{3+} + H_2O.$$

Дотримуючись закону збереження маси речовин, складають рівняння напівреакцій окиснення відновника та відновлення окисника таким чином, щоб число атомів кожного елемента у лівій і правій частинах рівняння було однаковим. Тобто, за допомогою коефіцієнтів урівнюють число атомів усіх, крім Оксигену, елементів у лівій і правій частинах рівняння реакції. Потім урівнюють число атомів Оксигену у лівій та правій частинах напівреакції. Якщо реакція перебігає у кислому середовищі, то надлишкові атоми Оксигену зв'язують іонами гідрогену. До тієї частини напівреакції, яка містить більше атомів Оксигену, додають катіони гідрогену. На кожний надлишковий атом Оксигену додають два іони гідрогену, а у протилежну частину рівняння реакції записують відповідну кількість утворених молекул H_2O:

$$H_2S \rightarrow S^0 + 2H^+;$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Дотримуючись закону електронейтральності, урівнюють сумарний заряд іонів лівої та правої частин напівреакції додаванням чи відніманням відповідного числа електронів у лівій частині напівреакції. Сумарний заряд іонів кожної частини напівреакції обчислюють як алгебраїчну суму їх зарядів.

У напівреакції окиснення гідроген сульфіду вихідна речовина електронейтральна, тому її заряд дорівнює нулю. Продукти взаємодії у цій напівреакції мають два позитивних заряди 2+, зумовлені наявністю іонів гідрогену $2H^+$. Щоб дотриматися умови збереження зарядів, слід у ліву частину записати два електрони із знаком мінус. Потім у рівнянні записують оборотні стрілки, оскільки окисно-відновний процес є термодинамічною рівновагою:

$$-2e + H_2S \leftrightarrow S + 2H^+.$$

У напівреакції відновлення дихромат-іона вихідні іони мають дванадцять позитивних зарядів 12+, а продукти реакції – шість позитивних зарядів 6+, тому ліворуч у рівняння напівреакції додають шість електронів:

$$+6e + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Для складання загального іонного рівняння реакції знаходять такі співвідношення молекул окисника і відновника, щоб число відданих відновником

електронів дорівнювало числу електронів, прийнятих окисником. Для цього знаходять найменше кратне для числа відданих і прийнятих електронів, та визначають відповідні співмножники, на які у рівняннях напівреакцій перемножать коефіцієнти біля молекул та іонів. Потім записують іонне рівняння, підсумовуючи іони і молекули лівої та правої частин напівреакцій:

$$-2e + H_2S \leftrightarrow S + 2H^+ \quad | 3$$
$$+6e + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad | 1$$
$$3H_2S + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 3S + 2Cr^{3+} + 6H^+ + 7H_2O$$

Скорочують однакові іони і молекули. У даному випадку ліву та праву частини рівняння скорочують на шість H^+ і одержують скорочене іонне рівняння:

$$3H_2S + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3S + 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

За Оксигеном перевіряють вірність складеного рівняння: число атомів Оксигену у лівій та правій частинах рівняння дорівнює 7. Заряд іонів правої частини рівняння дорівнює (2-) + (8+) = 6+, відповідно лівої частини 2(3+) = 6+.

На основі іонного записують молекулярне рівняння реакції таким чином: для кожного катіону підбирають аніон, який знаходиться у розчині, а для кожного аніона – відповідний катіон. Для указаних іонів дотримуються закону збереження маси, тобто їх число у лівій та правій частинах рівняння повинно бути однаковим:

$$3H_2S + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \leftrightarrow 3S + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$2K^+ + 4SO_4^{2-} \leftrightarrow 4SO_4^{2-} + 2K^+$$
$$3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3S + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Якщо окисно-відновна реакція відбувається у лужному або нейтральному середовищах, то надлишкові атоми Оксигену у лівій або правій частинах напівреакції зв’язують молекулами води, додаючи на кожний надлишковий атом Оксигену молекулу H_2O, а у протилежну частину напівреакції записують вдвічі більше гідроксид-іонів OH^-. Наприклад, при взаємодії діоксиду мангану з бромом у лужному середовищі забарвлення розчину із помаранчевого стає зеленим і зникає темно-коричневий осад. Це свідчить про відновлення брому (помаранчеве забарвлення) до бромід-іонів (безбарвний розчин) і про утворення сполуки манганат-іона, яка зумовлює появу зеленого забарвлення розчину.

Записують схему окисно-відновного процесу в молекулярному та іонному вигляді:

$$\overset{+4}{MnO_2} + \overset{0}{Br_2} + KOH \rightarrow \overset{+6}{K_2MnO_4} + \overset{-1}{KBr} + H_2O$$

$$MnO_2 + Br_2 + OH^- \rightarrow MnO_4^{2-} + 2Br^- + H_2O$$

У даній реакції змінюють ступені окиснення Манган від +4 до +6 та Бром від 0 до -1. Тому відновником є MnO_2, а окисником – Br_2.

Записують рівняння напівреакцій окиснення відновника та відновлення окисника:

$$-2e + MnO_2 + 4OH^- \leftrightarrow MnO_4^{2-} + 2H_2O \quad | 1$$

$$+2e + Br_2 \leftrightarrow 2Br^- \quad | 1$$

$$MnO_2 + Br_2 + 4OH^- \rightarrow MnO_4^{2-} + 2Br^- + 2H_2O$$

У першій напівреакції оксид мангану(IV) MnO_2 містить лише два атоми Оксигену, а продукт реакції MnO_4^{2-} – чотири. Тому у праву частину напівреакції додають дві молекули H_2O, а ліворуч записують чотири гідроксид-іони OH^-. На основі іонного молекулярне рівняння реакції записують так:

$$MnO_2 + Br_2 + 4OH^- = MnO_4^{2-} + 2Br^- + 2H_2O$$

$$4K^+ = 2K^+ + 2K^+$$

$$MnO_2 + Br_2 + 4KOH = K_2MnO_4 + 2KBr + 2H_2O$$

Якщо окисно-відновна реакція відбувається у нейтральному середовищі, наприклад, при взаємодії натрію сульфіту Na_2SO_3 з перманганатом калію $KMnO_4$, надлишкові атоми Оксигену також зв'язують молекулами H_2O, а у протилежну частину напівреакції записують вдвічі більше гідроксид-іонів:

$$\overset{+4}{Na_2SO_3} + \overset{+7}{KMnO_4} + H_2O \rightarrow \overset{+6}{Na_2SO_4} + \overset{+4}{MnO_2} + KOH$$

$$-2e + SO_3^{2-} + 2OH^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + H_2O \quad |3$$

$$+3e + MnO_4^- + 2H_2O \leftrightarrow MnO_2 + 4OH^- \quad | 2$$

$$3SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6OH^- + 4H_2O \rightarrow 3SO_4^{2-} + 2MnO_2 + 3H_2O + 8OH^-$$

Після скорочення молекул H_2O та OH^- іонів у лівій та правій частинах рівняння реакції, скорочене іонне рівняння окисно-відновного процесу має вигляд:

$$3SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + H_2O \leftrightarrow 3SO_4^{2-} + 2MnO_2 + 2OH^-.$$

На основі іонного записують молекулярне рівняння реакції:

$$3Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH.$$

ЛЕКЦІЯ VIII

ТЕМА: ВЛАСТИВОСТІ БІОЕЛЕМЕНТІВ

Мета: Сформувати уявлення про роль біоелементів у життєдіяльності живих організмів, засвоїти їх класифікацію, основні властивості та розповсюдження в навколишньому середовищі.

Навчальні питання:

1. Роль хімічних елементів в будові біосфери.
2. Класифікація біоелементів. Біоелементи в періодичній системі Д. І. Менделєєва.
3. Основні макроелементи в житті рослин. Роль нітрогену.
4. Значення фосфору та його сполук в живленні рослин. Фосфор в об'єктах навколишнього середовища.
5. Калій, як елемент живлення рослин.

1. Роль хімічних елементів в будові біосфери.

Із більшості хімічних елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва до складу живих організмів входять вісімнадцять. Шість елементів – карбон, оксиген, гідроген, нітроген, фосфор і сульфур – є основою всіх біологічних систем, оскільки вони входять до складу білків та нуклеїнових кислот і складають основу життя на Землі. Їх загальна назва – *органогени.*

Дванадцять інших елементів також необхідні для нормальної життєдіяльності організмів. До них відносяться два неметали – Cl та I і десять металів – Na, K, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Cu, Mo, які одержали назву *«метали життя*», або *«біометали»* і вивчення їх ролі для живих організмів є основним завданням хімії біоелементів.

Принципи відбору цих вісімнадцяти елементів для побудови живих організмів остаточно не встановлені. Слід вважати, що в процесі еволюції рослинного і тваринного світу якісний склад необхідних для життєдіяльності хімічних елементів не зазнав суттєвих змін. Це обумовлено тим, що абрис загальної біохімічної організації живої клітини сформувався на ранньому етапі розвитку життя. Набагато сильнішими були кількісні зміни, особливо для біометалів, оскільки вони приймають участь в каталітичних реакціях ферментних систем, які в процесі еволюції постійно удосконалюються.

По мірі розширення наших уявлень про хімічний склад земної кори, води і живих організмів почали означуватися контури нової галузі хімічної науки – *біогеохімії,* засновником якої вважають академіка В. І. Вернадського. В його

дослідженнях уперше було науково обґрунтовано роль живої речовини в міграції хімічних елементів у земній корі, а також значення хімічних елементів в життєдіяльності та еволюції живих організмів. В природі постійно існує кругообіг хімічних елементів. Живі організми безперервно зумовлюють рух хімічних елементів (міграцію) – це їх геохімічна функція. Якщо міграція відбувається за участю живої речовини – її називають *біогенною.*

Хімічні елементи знаходяться в біосфері в стані безперервного руху, який залежить від геохімічних та біохімічних процесів, а також від виробничої діяльності людини. У зв'язку з цим хімічні елементи зустрічаються в ґрунтах, воді, повітрі, організмах рослин, тварин, людини.

Хімічні елементи вибірково концентруються живими організмами в залежності від розчинності сполук елементів в середовищі існування живого організму. Геохімічна його функція визначається тим, який хімічний елемент він здатний накопичувати.

Кремній, алюміній, титан – досить розповсюджені елементи земної кори, однак внаслідок малої розчинності вони містяться в організмах в дуже невеликих кількостях. Інші елементи, такі як йод, сірка, фосфор, молібден хоча і знаходяться в земній корі в значній кількості, але інтенсивно концентруються живими організмами.

Однак, існують види організмів, які вибірково концентрують окремі елементи у великих кількостях, незалежно від їх вмісту в середовищі існування. Так, деякі водорості та злаки накопичують кремній, устриці – мідь, ламінарії – йод. Зони, в яких організмами концентрується переважно один або декілька елементів, називаються *біогеохімічними провінціями.*

Академік О. П. Виноградов, поклавши в основу уявлення про міграцію хімічних елементів в системі ґрунт–рослина–живий організм створив вчення про біогеохімічні провінції. При значних аномаліях того чи іншого елемента в межах даної провінції виникають *ендемічні хвороби* рослин та тварин. Розрізняють біогеохімічні провінції із зниженим і підвищеним вмістом в них певних хімічних елементів. Наприклад, відомі провінції із зниженим вмістом йоду (західні регіони України), Co, Cu, Mo (країни Балтії), Ni та Cu (Казахстан).

Вчення про біогеохімічні провінції відкрило можливості для цілеспрямованого використання хімічних елементів у рослинництві, біотехнології, медицині і т. ін. В цьому найбільш повно відображено єдність середовища і живих організмів. Вивчення біогеохімічних провінцій дозволяє встановити зв'язок між хімічним середовищем і живими організмами, їх мінливістю.

Головний підсумок наукової творчості В. І. Вернадського – усвідомлення і доказ сьогоднішньої долі людства в розвитку планети. Людина стала геологічною силою, діяльність її перетворює обличчя Землі, але не завжди в кращому напрямку.

Звідси великого значення набувають ідеї В. І. Вернадського про *ноосферу* (сферу розуму). Подальшим розвитком теоретичних положень біогеохімії були дослідження В. В. Ковальського, одного із творців *геохімічної екології* – вчення про біохімічні та фізіологічні адаптації організмів до хімічного складу даного середовища. Він показав, що навіть в геохімічних провінціях, що відрізняються незвичайним вмістом тих чи інших елементів, більшість організмів пристосовуються і нормально розвиваються, а хворіють не більше 20 %.

На основі природного відбору на протязі мільярдів років визначились необхідні для побудови живих систем шість елементів-органогенів (карбон, оксиген, гідроген, нітроген, фосфор і сульфур), загальна масова частка яких в організмі складає 97,5 %. Склад секстету не може бути пояснено виключно розповсюдженістю елементів у земній корі, оскільки до нього не ввійшли найбільш розповсюджені кремній, алюміній, залізо та інші. Визначну роль в цьому відборі відіграють фізико-хімічні та біохімічні властивості елементів.

Особлива роль у побудові всього живого належить *карбону*. На відміну від інших елементів, число валентних електронів карбону дорівнює числу валентних орбіталей. Це одна з основних причин утворення достатньо стійких і енергоємних зв'язків та виключної здатності карбону до утворення гомоланцюгів.

Поряд з високою стійкістю, зв'язок С–С за певних умов може розриватися, завдяки чому утворюється велике різноманіття карбонових сполук. Відсутність неподільних електронних пар або валентних орбіталей в атомі карбону виключає утворення донорно-акцепторних зв'язків і робить цей атом індиферентним до утворення міжмолекулярних зв'язків за рахунок взаємодії атому карбону з молекулами та радикалами біосистем.

Атоми *гідрогену* в структурі живих організмів здатні переміщуватися від однієї молекули до іншої у вигляді іонів H^+ та H^-. Іон гідрогену може віддавати свій електрон у ланцюг так званих переносників (наприклад білкових сполук залізо-цитохромів). В процесі переміщення по цьому ланцюгу електрон втрачає енергію і сприяє утворенню багатих енергією макроергічних *зв'язків* (наприклад, у АТФ). Такий спосіб використання енергії розповсюджений у природі і являє собою найважливіший механізм життєдіяльності, а також в значній мірі визначає біологічну цінність гідрогену.

Оксиген в живих організмах, під впливом ферментів, здатний приєднувати електрони, перетворюючись у від'ємно заряджені іони. Ці іони з іонами гідрогену утворюють воду або гідрогену пероксид.

Таким чином гідроген і оксиген є носіями окисно-відновних властивостей живих систем. Входячи до складу органічних молекул, вони забезпечують рухому єдність протилежних властивостей, яка характерна лише для сполук карбону.

Нітроген, фосфор і сульфур входять до складу нуклеїнових кислот, за допомогою яких відбувається передавання спадкових ознак та відтворення клітин.

Вивчення складу, будови та властивостей сполук елементів-органогенів в живих організмах входить у завдання всієї хімічної науки.

2. Класифікація біоелементів. Біоелементи в періодичній системі Д. І. Менделєєва.

Існує декілька класифікацій хімічних елементів, що містяться в живих організмах. В. І. Вернадський поділяв хімічні елементи за декадною системою по аналогії із вмістом елементів у земній корі (Таблиця 4).

Таблиця 4

Середня масова частка хімічних елементів у живій речовині

(за В. І. Вернадським)

Декади	Масова частка, %	Елементи
I	10^{1}	O, H
II	10^{0}–10^{1}	C, N, Ca
III	10^{-1}–100	S, P, Si, K
IV	10^{-2}–10^{-1}	Mg, Fe, Na, Cl, Al, Zn
V	10^{-3}– 10^{-2}	Cu, Br, I, Mn, B
VI	10^{-4}–10^{-3}	As, F, Pb, Ti, V, Cr, Ni, Sr, Li
VII	10^{-5}–10^{-4}	Ag, Co, Ba, Rb, Sn, Mo
VIII	10^{-6}–10^{-5}	Au
IX	10^{-7}–10^{-6}	Hg
XIII	10^{-12}–10^{-11}	Ra

За вмістом хімічних елементів у живих організмах О. П. Виноградов поділив всі елементи на три групи:

- *макроелементи* – масова частка їх в живій речовині складає від 10 до 10^{-2} %;
- *мікроелементи* – масова частка від 10^{-2} до 10^{-5} %;
- *ультрамікроелементи* – масова частка нижче 10^{-5} %.

В. В. Ковальський поділив хімічні елементи також на три групи, але за іншими ознаками:

- I група – елементи, що приймають участь в обміні речовин і вважаються незамінними – O, C, H, N, Ca , P, K, S, C1, Na, Mg, Zn, Fe, Cu, I, Mn, V, Mo, Co, Se;
- II група – елементи, біологічну роль яких вивчено погано, або взагалі не вивчено – Sr, Cd, Br, F, B, Cr, Be, Ni, Li, Cs, Sn, A1, Ba, Rb, Ti, Ag, Ca, Ce, As, Hg,Pb Bi,Sb;

- III група – елементи, біологічну роль яких зовсім не з'ясовано – Sc, T1, Nb, Te, Au, La і лантаноїди і т.ін.

А. І. Венчиков класифікував всі елементи незалежно від кількісного вмісту їх в живих організмах, а за фізіологічними та біохімічними ознаками. За цією класифікацією всі елементи, фізіологічну роль яких точно встановлено, одержали назву *біотичних* елементів. Основні ознаки біотичності хімічних елементів:

— постійний вміст елементу в живому організмі;

— існування дефіциту елементу для нормального функціонування організму;

— знаходження елементу в структурі біологічно активних речовин або участь у виконанні їх функцій;

— фізіологічна та біохімічна активність елементів в реальних кількостях у природних умовах життєдіяльності організмів.

Існує ряд інших класифікацій хімічних елементів, які засновані на будові атомів елементів, їх біохімічних функціях і т. ін. Однак жодна із існуючих класифікацій не є вичерпною і всі вони, в значній мірі, мають умовний характер.

Фізико-хімічні властивості біоелементів (як і інших хімічних елементів) визначаються їх положенням у періодичній системі. Ще В. І. Вернадський відзначав, що зменшення вмісту хімічних елементів в організмі закономірно пов'язано із збільшенням атомної маси елементів в напрямку зверху униз в періодичній системі (Таблиця 5).

На сьогоднішній день встановлено, що зменшення кількісного вмісту хімічних елементів в організмі пов'язано із збільшенням заряду ядра атомів елементів в групах у тому ж напрямку.

О. П. Виноградов пов'язував біологічну роль та фізіологічні властивості хімічних елементів з їх фізико-хімічними особливостями і будовою атомів, тобто місцезнаходженням їх в періодичній системі.

Таблиця 5

Розташування біоелементів у періодичній системі

(за Д. І. Менделєєвим)

Період	**Група, підгрупа, хімічний елемент**							
	I	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**VII**	**VIII**
	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B
1	H						H	
2				C	N			
3	Na	Mg			P	S	C1	
4	K, Cu	Ca, Zn					Mn	Fe, Co
5						Mo	I	

На біологічну роль елементів впливають величина заряду ядра атома, радіуси атомів та іонів, енергія іонізації та гідратації, наявність сильного електромагнітного поля тощо. Так само, як у свій час Д. І. Менделєєв використав періодичний закон для передбачення ще невідомих хімічних елементів, так і зараз, на основі розташування хімічних елементів у періодичній системі і комплексу їх фізико-хімічних властивостей, можна прогнозувати біологічні особливості різних елементів.

3. Основні макроелементи в житті рослин. Роль нітрогену.

До основних мікроелементів, що приймають участь і мають важливе значення для життєдіяльності рослинних організмів є нітроген, фосфор та калій (N, P, K).

Нітроген в біосфері знаходиться у вільному стані (повітря), а також у складі великої кількості неорганічних і органічних сполук. Основним постачальником нітрогену для утворення всієї гами нітрогеновмісних сполук є повітря, а головним розподілювачем його між рослинами і живими організмами є ґрунт.

Зв'язування нітрогену з атмосфери і накопичення його сполук у ґрунті відбувається завдяки процесам:

1. *Грозові електричні заряди*. Кожну секунду над поверхнею Землі відбувається більш як 1000 грозових розрядів (3000–4000 °С), під час яких в атмосфері утворюється несолетворний нітроген(II) оксид, який легко за звичайних умов окислюється киснем повітря перетворюючись у нітроген(IV) оксид. Останній взаємодіє з вологою повітря, утворюючи нітратну і нітритну кислоти, які під час дощів потрапляють у грант і нейтралізуються солями слабких кислот. Таким чином, щорічно у ґрунт надходить від 2,5 до 10 кг нітрогену на площу в 1 га.

2. *Зв'язування нітрогену мікроорганізмами*. Деякі мікроорганізми ґрунту здатні в результаті своєї життєдіяльності зв'язувати нітроген повітря з утворенням хімічних сполук. В ґрунті існують дві групи таких мікроорганізмів – симбіотичні і вільноживучі нітрогенфіксатори.

На сьогоднішній день сформувались уявлення про два можливі механізми процесу азотфіксації:

а) атмосферний азот поглинають азотфіксуючі мікроорганізми;

б) за участю активних відновлювальних ферментів молекули нітрогену з'єднуються з гідрогеном (низка ступінчастих перетворень). Кінцевим продуктом процесу є амоніак.

Серед азотфіксаторів найбільше практичне значення мають симбіотичні мікроорганізми, що існують у симбіозі з рослинами.


Бульбочкові бактерії на корені конюшини

Найбільш важливими вважаються бульбочкові бактерії, які знаходяться на кореневій системі бобових культур – конюшини, люцерни, гороху та ін. У процесі симбіозу бульбочкових бактерій з бобовими рослинами, бактерії отримують від рослин необхідні елементи живлення, а рослини, в свою чергу, одержують від бактерій нітроген і використовують його для свого розвитку. Після відмирання бобових рослин ґрунт збагачується сполуками нітрогену, які доступні іншим рослинам.

3. *Промислове зв'язування нітрогену.* Природні процеси не спроможні перекрити втрати нітрогену в ґрунті внаслідок виносу його рослинами і тим самим порушується основний закон землеробства Ю. Лібіха. На подолання цього дефіциту спрямована сучасна хімічна промисловість.

Промислове одержання нітрогену основане на ректифікації зрідженого повітря, яке практично складається з двох компонентів: нітрогену – 78,2 % і оксигену – 21,0 %. Оскільки нітроген має нижчу температуру зрідження (-195,8 °С), ніж оксиген, то, при нагріванні рідкого повітря, спочатку в газоподібний стан переходить нітроген, а оксиген залишається рідким. Одержаний таким способом нітроген має незначні домішки інертних газів.

Живлення рослин нітрогеном. Значення нітрогену надзвичайно велике. Без азоту не можуть синтезуватися білкові речовини, а без них не може утворюватися і протопласт живої клітини. На нітроген припадає лише 1–3 % сухих речовин, але без достатньої кількості його в ґрунті розвиток рослин неможливий. Ось чому питання про джерела нітрогену для рослин являє собою велику зацікавленість.

В атмосфері кількість вільного молекулярного нітрогену досягає 80 %. Із сполук нітрогену в атмосфері є незначна кількість пари амоніаку, яка виділяється внаслідок гниття органічних залишків, а також оксидів нітрогену, як було зазначено, що утворюються при електричних розрядах під час грози і випадають разом з опадами. У ґрунті нітроген міститься у вигляді органічних та мінеральних сполук – амонійних солей та солей нітратної кислоти. Органічні сполуки нітрогену – це переважно білкові речовини та продукти їх розпаду – амінокислоти. Різні форми сполук нітрогену (органічний, аміачний, нітратний) в ґрунті – основне джерело цього елементу для живлення рослин.

Основна маса нітрогену в ґрунті це – органічний азот (малодоступний для рослин), вміст же аміачного і нітратного невеликий і протягом весняного, літнього та осіннього сезонів значно коливається. Із усіх сполук, які містяться у ґрунті, кращими джерелами нітрогену виявляються аміачні солі та солі нітратної кислоти. Нітроген органічних сполук може використовуватися рослиною після

того, як під дією бактерій ці сполуки перетворюються на неорганічні. Процес розкладу білків, амінокислот, сечовини та інших органічних нітрогеновмісних сполук у ґрунті називають *амоніфікацією*, а ґрунтові організми, які здійснюють цей процес – *амоніфікаторами*. Вони володіють активними ферментами, які сприяють швидкому розкладу білків до амінокислот, а потім до амоніаку.

Мінералізацію органічного нітрогену, почату амоніфікацією, завершує процес нітрифікації, який здійснюється хемосинтезуючими нітрифікуючими бактеріями – аеробами (*Nitrosomonas* і *Nitrobacter*). Коренева система рослин здібна безпосередньо поглинати амонійні та нітратні солі. Коренева система рослин добре засвоює нітрати, які, поступаючи у корені рослини, підлягають ферментативному відновленню до нітритів і далі до амоніаку. Цей процес відбувається, головним чином, у коренях, однак і клітини листків володіють цією здатністю.

Відновлення нітратів до амоніаку проходить через ряд етапів. Нітрати відновлюються до нітритів під дією ферменту *нітратредуктази* (містить в собі Mo). Утворені нітрити відновлюються до *гіпонітрита*, каталізує цей процес фермент *нітритредуктаза* (містить Cu). Гіпонітрит відновлюється до *гідроксиламіну*, а він – до амоніаку. Відповідними каталізаторами є *гіпонітритредуктаза* і *гідроксиламінредуктаза* (Mn).

Схематично процес відновлення нітратів до амоніаку можна представити:

$(N^{+5}) \rightarrow (N^{+3}) \rightarrow (N^{+1}) \rightarrow (N^{-1}) \rightarrow (N^{-3})$

$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow N_2O_2^{2-} \rightarrow NH_2OH \rightarrow NH_3$

Нітрати→нітрити→гіпонітрит→гідроксиламін→амоніак

Відновлення нітратів тісно пов’язане з дихальним газообміном. Для нормального протікання процесу дихання рослина повинна бути достатньо забезпечена вуглеводами. При напруженому надходженні нітратів вміст вуглеводів падає. При штучному зниженні вмісту вуглеводів (втримання рослини у темряві) нітрати не відновлюються, а накопичуються у всіх органах рослини.

Значний вплив на відновлення нітритів чинить світло, тобто активне відновлення нітратів здійснюється у процесі фотосинтезу за рахунок первісних проміжних продуктів фотосинтезу, які утворюються внаслідок відновлення. Та частина нітратів, яка надійшла в рослину і яка за будь-якої причини не може бути відновлена в коренях, пересувається у більш багаті вуглеводами надземні органи, де і відбувається відновлення. Відновлення нітритів стимулюється при освітленні синім світлом. Можливо, це пов’язане з тим, що *флавін*, який входить до складу *нітратредуктази*, поглинає синє світло і активується ним.

Поряд з нітратами в рослину можуть надходити і нітрити, які також підлягають відновленню до амоніаку, але ж нітрити при накопиченні можуть виявлятися отруйними. Амоніак також може служити джерелом нітратного живлення рослин. При цьому він надходить до рослини навіть швидше ніж

нітрати. Більш швидке поглинання амоніаку пояснюється тим, що до його використання на побудову органічних речовин не треба попереднього відновлювання, яке необхідне при живленні рослин нітратами. Амоніак представляє собою, очевидно, єдину сполуку, залучену в процеси нітратного обміну. При цьому амоніак може мати різне походження:

- безпосередньо поглинений із ґрунту;
- утворений в результаті відновлення нітратів;
- утворений в результаті повторного розкладу білків в старіючих клітинах і органах.

Накопичення амоніаку в клітинах приводить до небажаних наслідків. Однак рослини мають властивість знешкоджувати амоніак шляхом приєднання його до органічних кислот з утворенням амідів (глютаміну та аспарагіну). Цей процес аналогічний знешкодженню амоніаку тваринами у вигляді сечовини.

4. Значення фосфору та його сполук в живленні рослин. Фосфор в об'єктах навколишнього середовища.

З усіх сполук фосфору найбільше значення для аграрного виробництва та біотехнології мають фосфоровмісні мінеральні та органічні добрива. Фосфорні та фосфоровмісні добрива за розчинністю поділяються на три групи:

1) добрива, не розчинні у воді і погано розчинні у слабких кислотах – *фосфоритне борошно;*

2) добрива, не розчинні у воді, але розчинні у слабких кислотах – *преципітат, знефторений фосфат, мартенівський фосфатшлак, термофосфати;*

3) добрива, розчинні у воді, легкодоступні для всіх рослин – *суперфосфати, фосфати амонію та калію, нітроамофоска, нітрофоска, суперфос.*

Якість фосфорних добрив характеризується не тільки їх розчинністю, а й вмістом в них діючої речовини – фосфору(V) оксиду, P_2O_5.

Фосфоритне борошно містить фосфор у формі $Ca_3(PO_4)_2$. Добувають його розмелюванням природних фосфоритів. Виробництво цього добрива просте, вартість його невисока. В залежності від якості вихідної сировини вміст P_2O_5 у фосфоритному борошні коливається в межах 16–26 %. Враховуючи, що $Ca_3(PO_4)_2$ малорозчинна у воді речовина, фосфоритне борошно доцільно використовувати на кислих ґрунтах.

Преципітат ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) – одержують при нейтралізації екстракційної ортофосфорної кислоти гідроксидом кальцію у співвідношенні (1:1):

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O.$$

Вміст P_2O_5 у преципітаті коливається в межах 25–35 % в залежності від

якості вихідних речовин. Фосфор з преципітату добре засвоюється рослинами під впливом кислотної реакції ґрунтового розчину та кислотних кореневих виділень.

Знефторений фосфат одержують шляхом термічного гідролізу апатиту з невеликими добавками піску SiO_2:

$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 2H_2O \rightarrow 3\ Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 + 2HF \text{ або}$$
$$Ca_5(PO_4)_3F + H_2O \rightarrow Ca(PO_4)_3OH + HF$$

фторапатит гідроксіапатит

Знефторений фосфат містить 28–32 % лимоннорозчинної форми P_2O_5.

Суперфосфат *(простий)* – одне з найпоширеніших фосфорних добрив. Містить фосфор у вигляді дигідрофосфату кальцію $Ca(H_2PO_4)$. Виробляють такий суперфосфат шляхом розкладання апатитового концентрату або фосфориту сульфатною кислотою. Простий суперфосфат містить 14–20 % P_2O_5 і до 40 % $CaSO_4$ Для його одержання на 1 т сировини витрачається 1 т сульфатної кислоти.

Суперфосфат (подвійний) – одержують розкладанням природних апатитів або фосфоритів концентрованою ортофосфатною кислотою:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 + 3H_2O \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O.$$

Вміст P_2O_5 у подвійному суперфосфаті становить 38–52 % – приблизно вдвічі більше, ніж у простому суперфосфаті. Суперфосфат – головне фосфорне добриво.

Всі наведені вище фосфорні добрива відносяться до категорії простих тому, що у своєму складі містять один елемент живлення. Але фосфати входять також до складу складних добрив, де міститься два або більше елементів живлення.

Амонізований суперфосфат – продукт насичення суперфосфату амоніаком або амонійними солями – слід вважати більш перспективним, ніж простий суперфосфат, тому, що в ньому повністю нейтралізовані вільні кислоти – сульфатна й фосфатна:

$$NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4,$$
$$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4,$$
$$(NH_4)_2SO_4 + Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow 2NH_4H_2PO_4 + CaSO_4.$$

Амонізований суперфосфат містить до 20 % P_2O_5 і 1,5–3 % аміачного азоту.

Фосфати амонію – належать до складних добрив. Їх одержують нейтралізацією екстракційної ортофосфатної кислоти газоподібним амоніаком з утворенням амоніаку дигідрофосфату $NH_4H_2PO_4$ (амофос, 46–50 % P_2O_5 і 10–12 % нітрогену). Фосфат амонію, як добриво, складається з 25 % амофосу і 75 % диамофосу – $(NH_4)_2HPO_4$.

Нітроамофоска – потрійне добриво. Його одержують шляхом нейтралізації суміші ортофосфатної та нітратної кислот амоніаком з додаванням хлориду або сульфату калію.

Останнім часом значну зацікавленість аграріїв привертають складні добрива на основі полі- і метафосфатів амонію та калію, оскільки деякі властивості цих

добрив можна регулювати. Наприклад, в залежності від їх складу передбачати та проводити оптимізацію швидкості гідролітичного розкладу поліфосфат-аніонів і тим самим збільшувати коефіцієнт засвоєння фосфору. Але технологія одержання поліфосфатних добрив енергоємна і їх окупність, при використанні у рослинництві, залишається невирішеною проблемою.

Тривалий час вважали, що водорозчинні фосфорні добрива вилучаються з ґрунту рослинами лише на 10–20 %. На теперішній час за допомогою штучно створеного ізотопу ^{32}P досліджено фосфорний обмін в організмах рослин і тварин, ефективність і способи внесення в ґрунт фосфорних добрив. Досліди з ізотопом ^{32}P показали, що рослини можуть засвоювати фосфор з таких добрив на 45–65 %.

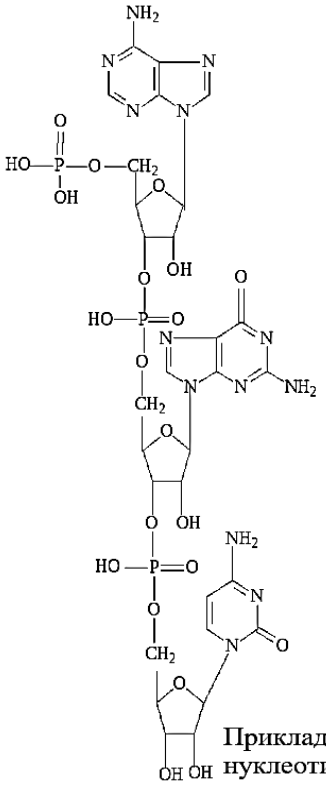
Крім добрив, сполуки фосфору – PCl_5, PCl_3 застосовують в синтезі біологічно активних фосфорорганічних сполук – пестицидів. Пестициди не лише вбивають або знижують чисельність специфічних паразитів, а й виявляють пролонговану дію на мікробіоту ґрунту, води. Вважається, що детоксикація у ґрунті таких фосфорорганічних пестицидів, як карбофос, меркаптофос, фосдрін, відбувається головним чином за рахунок хімічного гідролізу. Відомо, що деякі мікроорганізми можуть метаболізувати пестициди, однак, інформації щодо послідовності специфічних реакцій, в процесі яких мікроорганізми знешкоджують та асимілюють фосфорорганічні пестициди, вкрай недостатньо.

Широкого використання набули солі ортофосфатної кислоти, особливо, як ефективні кормові добавки в раціонах тварин, що підвищують їх продуктивність. Значна кількість фосфору надходить у організм тварин з рослинними кормами. Встановлено, що фосфорний обмін у тварин відбувається достатньо швидко. Наприклад, фосфор, отриманий твариною з кормом, надходить у кістки вже через 4–6 годин.

В організмі людини в середньому міститься в середньому 1,5 кг фосфору. Із цієї маси ~1,4 кг припадає на кістки, складовою частиною яких є гідроксилапатит – $Ca_5(PO_4)_3OH$; 130 г – на м’язи і 12 г – на нервові й мозкові тканини. Емаль зубів містить фторапатит – $Ca_5(PO_4)_3F$. Добова потреба дорослої людини у фосфорі становить 0,8–1,0 г. Звичайно вона повністю задовольняється за рахунок фосфоліпідів та фітину.

Доведено, що оптимальне співвідношення Ca/P для організму людини знаходиться в межах між 2:3 та 1:1 і будь-яке значне відхилення від даного показника здатне викликати небезпечні наслідки. Співвідношення Ca/P у кістках 2:1, це наводить на думку, що в такому співвідношенні кальцій і фосфор повинні міститися в продуктах харчування, особливо під час формування організму. В цілому швидкість оновлення фосфору в організмі тварин та людини незначна, але деякі сполуки фосфору часто дуже лабільні. Так, аденозинтрифосфат (АТФ) має середню тривалість життя від 1 секунди до 1–2 хвилин у різних тканинах. До складу органічних сполук фосфор часто входить у вигляді поліфосфатних

ланцюжків. Поліфосфати безпосередньо не всмоктуються, але гідролізуються під впливом кишкових бактерій та фосфатазних ферментів у шлунково-кишковому тракті і, далі, фосфор засвоюється у вигляді вільних фосфатів. Тому ~70 % фосфору продуктів харчування може засвоюватись організмом. Кількість фосфатів, що всмоктуються, обернено пропорційна кількості кальцію та інших елементів, які утворюють нерозчинні фосфати.



Приклад нуклеотиду РНК

Важливу роль відіграє фосфор у будові біомолекул (фосфоліпідів, нуклеїнових кислот, коферментів), до складу яких фосфор входить у вигляді іону PO_4^{3-}.

У ланцюгах ДНК і РНК ортофосфатні групи з'єднують окремі молекули естерними зв'язками. Кожна із ортофосфатних груп несе негативний заряд, а тому нуклеїнові кислоти є поліелектролітами. Негативно заряджені ортофосфатні групи, відштовхуючись одна від одної, розтягують, спрямовують ланцюг нуклеїнових кислот. Однак катіони H^+ або інші катіони, що містяться у клітинному розчині і забезпечують електронейтральність нуклеїнових кислот, створюють навколо них іонну атмосферу і в такому стані вони набувають гнучкості.

В рослинах фосфор зосереджений у плодах та насінні; в тваринних організмах – у нервових тканинах, м'язах, скелеті. В організм тварин і людини фосфор надходить з продуктами рослинництва. Фосфор міститься в рослинах у вигляді фітину (кальцієво-магнієвої солі інозитфосфатної кислоти) або фітинової кислоти.

В ґрунт фосфати потрапляють внаслідок руйнування гірських порід з подальшим розчиненням їх під дією ґрунтових кислот та кореневих виділень. В доступній формі фосфор засвоюється рослинами і включається у біохімічний кругообіг. В ґрунт він повертається разом з органічними рештками та відходами, де відбувається їх мінералізація. Специфічні фосфоробактерії переводять фосфор органічних речовин знову у мінеральний стан.

Рівень родючості ґрунтів визначає вміст в них засвоюваних фосфатів, однак, велика їх кількість виноситься з урожаєм та внаслідок змиву з дощем і снігом. Майже 70 % фосфору із ґрунту втрачається внаслідок водної та вітрової ерозії, а його сполуки акумулюються у водоймах.

У сучасних умовах ведення сільського та міського господарства значна частина фосфору використовується лише 1 раз, а потім, внаслідок викидів через каналізаційну систему, втрачається в різних водоймах. Внаслідок того, що цей процес часто неконтрольований, відбувається порушення рівноваги у водних екосистемах через потрапляння фосфору до побутових та промислових стічних вод. Чисельні дослідження свідчать, що частка фосфору у міських побутових стічних водах, що припадають на душу населення, складає 1,1–2,9 кг на рік.

Багато промислових відходів містять фосфор, бо він може бути складовою частиною харчових продуктів, або його сполуки використовуються для проведення санітарно-профілактичних заходів (миючі засоби), або вони застосовуються як технологічні препарати у виробництві тканин, добрив, пестицидів, пігментів тощо.

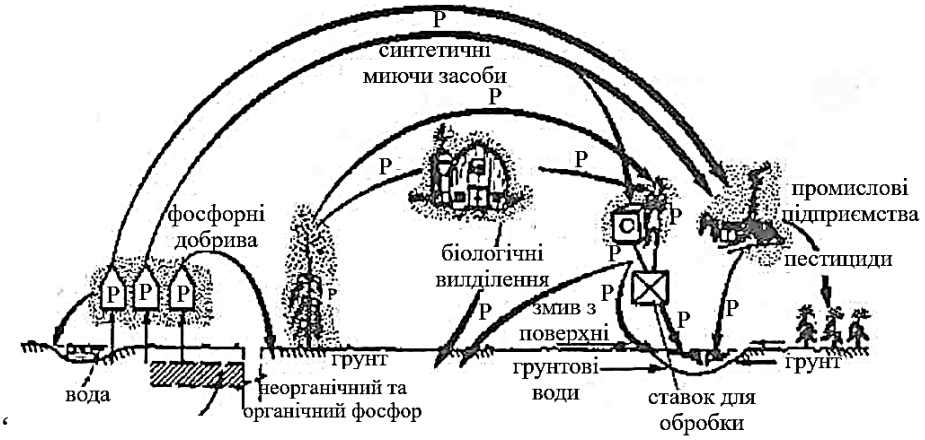


Рис. 4. Кругообіг фосфору в складному господарстві сучасного міста

Люди, концентруючись у містах, стають причиною переміщення значної кількості фосфору через харчовий ланцюг та стоки у водне середовище. Крім того, використання фосфатів для виробництва синтетичних миючих засобів, призвело до 2–3-кратного збільшення вмісту фосфору у побутових стічних водах та до 100-кратного – у промислових. У результаті, більшість водоймищ, куди потрапляють стічні води, мають надзвичайно високий вміст фосфору, порівняно з іншими біогенними елементами. Таке явище завдає стресового впливу на екосистеми і його результат виявляється у евтрофікації водоймищ, посиленому розвитку синє-зелених водоростей, загибелі риби тощо.

4. Калій, як елемент живлення рослин.

Близько 90 % відомих солей калію використовуються як добрива (у вигляді KNO_3, KCl, K_2SO_4 та ін.). В розчинах калій перебуває у вигляді катіону K^+. Калій відіграє важливу роль в житті рослин і тварин. Він приймає

участь у фотосинтезі, впливає на обмін нітрогену та фосфору. При нестачі калію в ґрунті врожай сільськогосподарських культур суттєво знижується.

Значна частина катіонів K^+ з природних вод захоплюється рослинами суші. Крім того, величезну кількість катіонів цього елемента поглинають (сорбують) глинисті мінерали. У результаті в басейни стоку надходить лише невелика частина катіонів K^+ в порівнянні з його кількістю в глибинних гірських породах, що зазнали вивітрюванню. Жива речовина суші та продукти вивітрювання (глини) міцно утримують калій.

Один з циклів своєї міграції калій починає з ґрунту. Він витягується з нього корінням рослин, накопичується в їх відмерлих залишках, переходить частково в організм тварини або людини і з перегноєм знову повертається в ґрунт, з якої його витягла жива клітина.

У ґрунті калій знаходиться в складі не тільки мінеральних структур, а й складного органо-мінерального колоїдного комплексу, залишків рослинного, тваринного та мікробіологічного походження.

Зазвичай не більше 5 % калію доступно рослинам в глинистих ґрунтах і 1,5 % у піщаних. Завдяки своєму мінералогічному складу ґрунт має властивість фіксувати або поглинати калій. Фіксація калію зростає при висушуванні ґрунту. Іноді фіксований калій утримується мінералами так міцно, що стає недоступним для рослин. Фіксація калію особливо виражена на досить «виснажених» ґрунтах. Обмеження в забезпеченні рослин калієм при зниженні вологості ґрунту виникає не тільки в результаті процесів фіксації, але і ослаблення швидкості пересування калію до коріння.

Рух більшості поживних речовин у ґрунті до кореневої системи здійснюється або шляхом дифузії, або спільно з ґрунтовою вологою. Дифузійні потоки – основний шлях транспорту калію з ґрунту в рослину. Вони створюються з виникненням градієнта концентрації елементу в результаті його поглинання корінням. Чим сильніше розвинені надземні частини рослини і вище їх потреба у воді і поживних речовинах, тим вище відповідний градієнт.

Надходження калію до рослин при масовому струмі води не велике і різко слабшає в міру їх старіння. Розміри дифузії калію тісно пов’язані з процесами взаємодії його різних форм у ґрунті, з його вологістю, адсорбційною ємністю кореневої системи. При підвищеній вологості середовища коріння мобілізують калій з більшого обсягу ґрунту, що підвищує ступінь його доступності навіть при невисокому вмісті. Навпаки, при зниженій вологості можливість дифузії обмежена, незважаючи на високий градієнт концентрації калію.

Ослаблене забезпечення рослин калієм може відзначатися не тільки в посушливій зоні, а й в умовах помірного клімату в період відсутності опадів, який часто збігається з періодами максимального споживання калію. Внесення

калійних добрив без урахування регіональних метеоумов може не дати очікуваного ефекту.

Іншою причиною недостатнього живлення рослин калієм може бути обмежена швидкість переходу з поглиненого стану в доступний, який не відповідає розмірам його споживання рослинами. Наприклад, споживання калію картоплею за добу може досягати 5 і навіть 10 кг/га. Тільки завдяки науково-обґрунтованій системи постачання добрив можна уникнути добового дефіциту калійного живлення.

Поряд з параметрами, що характеризують властивості ґрунту (потенційні запаси калію, буферна здатність, гранулометричний склад, кислотність, вміст гумусу й поживних елементів, глибина і властивості кореневмісного шару), необхідно враховувати фактори водного і теплового балансу, зіставляючи все це з передбачуваної продуктивністю сільськогосподарських культур і особливостями їх калійного живлення.

Отже, облік запасу в ґрунті доступних для рослин форм калію дуже важливий, оскільки сучасне землеробство неможливе без достатнього рівня калійного живлення сільськогосподарських культур.

ЛЕКЦІЯ ІХ

ТЕМА: ХІМІЧНИЙ СКЛАД КЛІТИНИ

Мета: Сформувати уявлення про хімічний склад клітини та роль основних мікроелементів в її будові та функціонуванні.

Навчальні питання:

1. Хімічна організація клітини.
2. Карбон та його сполуки**.**
3. Біологічна роль сульфуру.
4. Вода як середовище життя.

1. Хімічна організація клітини.

До складу клітин входять майже всі хімічні елементи періодичної системи Д. І. Менделєєва. Усі ці елементи містяться і в тілах неживої природи, що служить одним із доказів спільності походження живої та неживої природи. Однак, співвідношення хімічних елементів у живих тілах інше, ніж в об’єктах неживої природи. В клітинах живих організмів 95–98 % загальної маси становить вміст чотирьох елементів – O, H, C, N (*макроелементи*). Вміст у

живому організмі таких елементів: Mg, Fe, Ca, Cl, P, K, S, Na становить десяті частки відсотка (*мікроелементи*). Хімічні елементи: Co, Zn, Cu, Mn, Cr, Br, B, Zi, Ra називають *ультрамікроелементами*, оскільки їх вміст в клітинах дуже незначний (менше 0,01 %).

Важливість того чи іншого хімічного елементу для живих істот визначається не його кількістю. Багато мікро- та ультрамікроелементів входять до складу ферментів, гормонів, вітамінів, фітогормонів, тобто життєво важливих сполук, які впливають на основні процеси життєдіяльності організмів. Вони також входять до складу клітинних структур. Так, в рибосомах містяться такі метали: Mg, Ca, Mn; у ядрі – Ca, Mg, Na, K, Fe, Zn, Cu, Mo; у хлоропластах – Mg, Ca, K, Mo, Mn, Na, Fe, Cu; у мітохондріях – Ca, Mg, K, Na, Fe, Cu, Zn.

Гідроген, оксисен, карбон, нітроген виявилися найбільш придатними для формування молекул, виконуючих біологічні функції, дані елементи здатні утворювати міцні ковалентні зв'язки. Оксисен, карбон, нітроген утворюють і одинарні, і подвійні зв'язки, завдяки чому формують різноманітні хімічні сполуки. Кожний із елементів виконує важливу функцію в клітині. Так, іони Na, K, Cl забезпечують проникність клітинних мембран для різних речовин; Mg входить до складу хлорофілу – пігменту, який забезпечує процес фотосинтезу. Іони таких елементів як Zn, Cu, I, F та ін. зустрічаються, головним чином, в спеціалізованих клітинах, де беруть участь в утворенні біологічно активних речовин.

Всі хімічні елементи знаходяться в організмі або у вигляді іонів, або входять до складу молекул органічних та неорганічних речовин.

Неорганічні речовини, які входять до складу клітин. Вода – найбільш поширена сполука в живих організмах. Її вміст в клітинах різного типу коливається в широких межах, але, в середньому, в багатоклітинному організмі вона складає ~80 %. Більшість хімічних реакцій у клітині здійснюється між розчинними у воді речовинами. Проникнення речовин у клітину та виведення з неї продуктів життєдіяльності також можливе тільки у розчиненому вигляді. Вода приймає участь у явищах осмосу, який відіграє дуже важливу роль у підтриманні сталого хімічного складу клітини.

Не менш важлива для клітини і хімічна роль води. Під дією спеціальних ферментів вода вступає в реакції гідролізу, тобто в реакції, в яких до вільних валентностей різних молекул приєднуються іони OH^- та H^+, що утворюються при дисоціації води.

Вода в клітині знаходиться в двох формах: вільна і зв'язана. Вільна вода складає 95 % всієї води в клітині, вона використовується як розчинник, так і як дисперсійне середовище колоїдної системи протопласту. Зв'язана вода складає 4–5 % – це молекули води, які з'єднані водневими зв'язками. До зв'язаної відноситься також імобілізаційна вода, яка входить до складу фібрилярних структур макромолекул. Фізіологічна різниця між формами води проявляється

в тому, що при від'ємних температурах вода, яка зв'язана з білками, замерзає повільніше.

Мінеральні солі. Клітини й тканини складаються із елементарних частинок (протонів, електронів, нейтронів, фотонів), біоелементів (води, органогенів – H, C, P, O, S), іонів (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-), мікроелементів (Mn, Fe, Co, Cu, B, Al, V, Mo, I) і молекулярних структурних одиниць (вуглеводів, жирів, фосфатів, амінокислот і нуклеїнових кислот). Мінеральні речовини в клітинах знаходяться у вигляді солей або в сполуках з білками, вуглеводами, ліпідами. Солі, які дисоціюють на аніони та катіони (Cl^- , Na^+ , K^+), відіграють дуже важливу роль у підтримці осмотичного тиску та кислотно-лужної рівноваги клітини. Мінеральні речовини обумовлюють зміни фізико-хімічного стану колоїдів і тим самим безпосередньо впливають на внутрішню архітектоніку клітини.

Метали та неметали здійснюють токсичну та антитоксичну дію на живі тканини і органи, виконують функцію каталізаторів біохімічних реакцій, відіграють важливу роль у підтримці тургору та проникненості цитоплазми. Вони являються центрами електричних та радіоактивних явищ в клітині.

2. Карбон та його сполуки.

Карбон – є одним з найбільш розповсюджених хімічних елементів та основою всього живого на Землі. Сполуки карбону, що входять до складу живих організмів, на протязі багатьох геологічних епох створили збагачені карбоном родовища твердих, рідких та газоподібних копалин (кам'яне вугілля, буре вугілля, торф, нафта, природні горючі гази). Світові ресурси карбону в різних його станах наведено в Таблиці 6.

Таблиця 6

Земні ресурси карбону

Ресурс	Основні хімічні форми	Маса, т
Літосфера у цілому	Карбонати ($CaCO_3$, $MgCO_3$)	$3{,}2 \cdot 10^{16}$
Сланці	Керогени – біогенні органічні залишки	10^{16}
Кам'яне вугілля	Безвуглецеві органічні залишки	10^{13}
Нафта	Вуглеводні	$7 \cdot 10^{11}$
Природний газ	Метан CH_4, етан C_2H_6	$6 \cdot 10^{11}$
Гідросфера	CO_2, HCO_3^-	$4 \cdot 10^{13}$
Атмосфера	CO_2	$6 \cdot 10^{11}$
Ґрунт	Гумус, продукти деструкції біомаси	$7 \cdot 10^{11}$
Біомаса	Вуглеводні ліпіди, білки, нуклеїнові кислоти	$2 \cdot 10^{12}$

Велике різноманіття сполук карбону зумовлене здатністю його атомів взаємодіяти один з одним шляхом виникнення ковалентних зв'язків. Кожен атом карбону може утворити ковалентні зв'язки з чотирма іншими атомами карбону. Такі, ковалентно зв'язані атоми можуть формувати каркаси численних органічних молекул. Оскільки атоми карбону, крім того, можуть утворювати зв'язки з оксисеном, нітрогеном, сульфуром, то органічні сполуки досягають виключної складності і різноманіття будови.

Із мінеральних сполук в земній корі найбільш розповсюдженні карбонати: $CaCO_3$ – вапняк, крейда, мармур; $MgCO_3$ – магнезит; $FeCO_3$ – зелений шпат; $ZnCO_3$ – цинковий шпат; $CaCO_3\ MgCO_3$ – доломіт; $Cu_2(OH)_2CO_3$ – малахіт та ін. Карбон є складовою частиною гідрокарбонатів $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, які містяться в багатьох природних водах.

В повітрі карбон знаходиться у вигляді карбон(IV) оксиду CO_2, вміст якого складає приблизно 0,03 об'ємні %. Для порівняння відзначимо, що атмосфера планети Венери на 97 % складається з CO_2.

Основним процесом, що відбувається в біосфері, є фотосинтез – засвоєння карбон(IV) оксиду рослинами і мікроорганізмами під впливом сонячної енергії:

$$nCO_2 + nH_2O \rightarrow (CH_2O)_n + nO_2 - Q.$$

В процесі фотосинтезу рослини, за наближеними підрахунками, засвоюють щорічно 175 млрд тон карбону і синтезують близько 450 млрд тон органічних речовин. У реакції засвоєння рослинами CO_2 може приймати участь не тільки вода, а також інші гідрогеновмісні сполуки – метан, сірководень тощо:

$$nCO_2 + nH_2S \rightarrow (CH_2O)_n + nS + {}^{n}/_{2}O_2 - Q.$$

Поряд з фотосинтезом у рослинах відбувається окислення органічних речовин – процес дихання. При цьому виділяється CO_2 а також енергія, яка необхідна для проходження інших біохімічних процесів.

Антропогенна діяльність людини все більше впливає на кругообіг елементів у природі і, в першу чергу, це стосується карбону. В звичайних умовах карбон надто інертний і вступає в реакції тільки з дуже сильними окисниками. При нагріванні хімічна активність карбону зростає. Для карбону відомо декілька оксигеновмісних сполук, серед яких найважливіші CO і CO_2.

Карбон(II) оксид – безбарвний газ, без запаху, набагато легший за повітря, зріджується при -191,5 °C, переходить у твердий стан – при -205 °C, погано розчиняється у воді. Карбон(II) оксид дуже отруйний. Повітря, що містить 0,1 % CO смертельно небезпечне. Отруйна дія CO обумовлена тим, що подібно оксигену він з'єднується з гемоглобіном крові, перетворюючи його в карбоксигемоглобін. При цьому гемоглобін втрачає здатність поглинати оксиген і людина гине від кисневої нестачі. Основною протиотрутою є свіже повітря.

Карбон(IV) оксид – за звичайних умов є безбарвним газом, у 1,5 рази важчий

за повітря, і тому його можна переливати, як рідину, з однієї посудини в іншу. Маса 1 дм^3 CO_2 за нормальних умов 1,98 г, розчинність у воді невелика – 1 об'єм води при 20 °С розчиняє 0,88 об'єму CO_2. При охолодженні й під тиском, CO_2 переходить у рідкий стан. Випаровування рідкого CO_2 призводить до охолодження і утворення твердого карбон(IV) оксиду, відомого під назвою «сухий лід». При -78 °С твердий CO_2 сублімується, не переходячи в рідкий стан. Твердий карбон(IV) оксид використовується для створення умов з наднизькими температурами.

CO_2 безперервно утворюється в природі при окисленні органічних речовин (гниття рослинних і тваринних залишків, дихання, горіння паливних матеріалів). У великих кількостях він виділяється із вулканічних тріщин та з вод мінеральних джерел.

Його гідрат – карбонатна кислота – двоосновна і тому утворює два типи солей – середні (карбонати) та кислі (гідрокарбонати). Із карбонатів найбільше використання має вапняк – $CaCO_3$. В сільському господарстві його застосовують для вапнування кислих ґрунтів, а також він використовується у будівельному, скляному, паперовому виробництвах.

3. Біологічна роль сульфуру.

Сульфур завжди присутній в живих організмах у складі органічних та неорганічних сполук, саме цим визначається його біологічна роль. Сульфур входить до складу амінокислот (метіонін, цистеїн), і, отже, білків та пептидів, коферментів (кофермент А, ліпоєва кислота), вітамінів (біотин, тіамін), глутатіону та ін. Сульфгідрильні групи (–SH) залишків цистеїну відіграють важливу роль в структурі та каталітичній активності багатьох ферментів. Утворюючи дисульфідні зв'язки (–S–S–) в середині окремих поліпептидних ланцюгів та між ними, ці групи приймають участь в підтримці просторової структури молекул білків. При окисненні тіолових груп утворюються дисульфідні зв'язки і, навпаки, при відновленні зв'язків S–S– утворюються SH– групи, тобто ці переходи оборотні.

В живому організмі сульфур міститься у вигляді органічних сульфатів та сульфокислот – хондроітинсульфатної кислоти (в хрящах та кістках), таурохолієвої кислоти (в жовчі), гепарину, таурину та в деяких залізовмісних білках (наприклад, феридоксинах). Сульфур також здатен до утворення високоенергетичних зв'язків в макроергічних сполуках.

Ендогенна сульфатна кислота, що утворюється в організмі, приймає участь в знешкодженні отруйних сполук – фенолу, крезолу, індолу, які синтезуються мікроорганізмами з амінокислот у кишковому тракті. Крім того, вона зв'язує багато чужорідних для організму сполук (ксенобіотиків), наприклад, лікарські препарати

та їх метаболіти. З усіма цими сполуками сульфатна кислота утворює відносно нешкідливі речовини – кон'югати, у вигляді яких вони виводяться з організму.

Близько 50 % сульфуру потрапляє в атмосферу за рахунок її біологічних перетворень у ґрунті і воді, в яких провідну роль відіграють мікроорганізми. Причому кожний їх вид виконує певну реакцію – окислення або відновлення. Вважають, що внаслідок цих мікробіологічних процесів сульфур вивітрюється у вигляді гідрогенсульфіду.

Фактична кількість гідрогенсульфіду, яку утворюють природні екосистеми, хоч традиційно і вважається значною, безпосередньо не вимірювалася і розраховувалась приблизно за балансом глобального кругообігу гідрогенсульфіду. Для кругообігу сульфуру характерним є те, що в надходженні сульфуровмісних сполук до атмосфери природні екосистеми відіграють більш важливу роль, ніж антропогенна діяльність людини.

4. Вода як середовище життя.

Серед хімічних сполук в рослинних організмах вода в кількісному відношенні займає домінуюче положення, її вміст у листках мезофітів становить до 85 %, а в корені – 99 % сирої маси.

Функції води в біологічних об'єктах:

- водне середовище об'єднує всі частини організму, починаючи від молекул в клітинах і закінчуючи тканинами та органами, в єдине ціле;
- в рослинах водна фаза представляє собою безперервне середовище на всьому протязі від вологи, здобутої коренями із ґрунту, до поверхні розподілу рідина – газ в листках, де вона випаровується;
- вода – найважливіший розчинник й найважливіше середовище для біохімічних реакцій;
- вода бере участь в упорядкуванні структур в клітинах. Вона входить до складу молекул білків, визначаючи їх конформацію. Вилучення води із білків спричиняє їх коагуляцію та випадіння в осад;
- вода – метаболіт й безперервний компонент біохімічних процесів. Так, при фотосинтезі вода є донором електронів; при диханні вода приймає участь в окислювальних процесах. Вода необхідна для гідролізу та для багатьох синтетичних процесів;
- вода – головний компонент у транспортній системі вищих рослин;
- вода – терморегулюючий фактор, вона захищає тканини від різних коливань температури завдяки високій теплоємності;
- завдяки явищам осмосу та тургору вода забезпечує пружність клітинам та тканинам рослинного організму.

Як було зазначено, в клітинах і тканинах розрізняють дві форми води – вільну і зв'язану. Вільна вода володіє достатньою рухомістю, проникливість плазмолеми клітин для води достатньо висока. Вільної води в клітинах різних рослин міститься неоднакова кількість, але ж в середньому її вміст складає 80–90 % від загальної кількості води. Цю воду рослина легко втрачає при транспірації, однак, вона також є найактивнішим учасником фізіологічних процесів рослинних організмів.

Зв'язана вода – це колоїдно зв'язана, капілярно зв'язана й структурно зв'язана. Більша частина такої води зберігає властивості чистої води, однак її досить тяжко виділити, вона слабко випаровується. Вода, як складова частина протоплазми, в рослині міститься переважно в стабільному вигляді, тобто її активність знижена. Причина стабілізації – зв'язування води шляхом гідрації та за рахунок бар'єрної функції мембран. Так створюється фракція колоїдно зв'язаної води, найстабільніший водний запас організму, що забезпечує стійкість у стресових ситуаціях.

Клітини рослин мають значно більше води, ніж клітини тварин. Цьому сприяє наявність стінки, а також спеціальних вмістилищ для води у вигляді вакуолей. Під час росту і розвитку рослин протоплазма їхніх клітин втрачає поступово воду, а при старінні знижується також здатність її колоїдів до набухання. Особливо незначну кількість води має дозріле насіння, де її вміст коливається від 3 до 15 %. Сухе насіння може лежати роками, життя в ньому немовби завмирає, проте варто лише дати йому воду, як у нього розпочинається активний обмін речовин.

В процесі еволюції, після виходу рослин на сушу, в них з'явилися пристосування, які дають змогу зберігати насиченість клітин водою. Такі рослини, як лишайники, зберегли здатність поглинати воду всією своєю поверхнею, а при її нестачі впадають в анабіоз. Більшість наземних рослин в основному одержують воду з ґрунту через кореневу систему, однак деяку її кількість можуть поглинати з атмосфери. Для деяких рослин атмосферна волога є основним джерелом постачання. До таких належать перед усім епіфіти, які живуть на поверхні інших рослин, проте не є паразитами. Вони мають повітряні корені, в яких багатошарова тканина із порожнистих клітин із тонкими стінками. Це надає їм можливість поглинати як пароподібну вологу, так і воду опадів. У багатьох епіфітів є різні пристосування для збирання дощової води. За певних умов здатність використовувати вологу атмосфери проявляється в листках усіх рослин. Переважна маса води надходить у рослину крізь кореневу систему з ґрунту. Розподіл кореневої системи в певних горизонтах ґрунту часто зумовлений розподілом води в ґрунті.

Активним середовищем живлення рослин є ґрунт, який складається з органічних, мінеральних і органо-мінеральних компонентів, із яких під дією

абіотичних процесів продукуються доступні для рослин поживні речовини. Саме вони – основна складова частина, що характеризує родючість ґрунту. Вона зумовлюється здатністю ґрунту забезпечувати рослини водою, повітрям (киснем), теплом (для коренів) і сприятливими фізичними та фізико-механічними умовами для росту й розвитку рослин.

Родючість ґрунту – основна якісна ознака його, яка відрізняє ґрунт від гірської породи та пасивного субстрату. Під час кореневого живлення рослини в основному поглинають із ґрунту хімічні елементи (макро-, мікро- й ультрамікроелементи), запас яких залежить від ємності вбирного комплексу твердої фази ґрунту й концентрації ґрунтового розчину. Рослини здібні поглинати із навколишнього середовища в великих або малих кількостях практично всі елементи періодичної системи. Між тим для нормального життєвого циклу рослинного організму необхідна лише визначна група основних поживних елементів, функції яких не можуть бути замінені другими хімічними елементами. В цю групу входять 19 елементів, серед яких: C, H, O, N (складають 95 % сухої маси тканин), P, S, K, Ca, Mg, Fe, Al, Si, Na (складають 5 %), їх називають зольними, так як вони знаходяться у золі (попелу), який залишається після згорання органічної речовини рослини. Хімічний аналіз цих залишків дає уяву про мінеральний склад рослини. Фізіологічна роль хімічних елементів загально відома. Із них утворюються жири, вуглеводи, білкові речовини, які складають основу живої матерії. До складу цитоплазми входять фосфор і сірка. Мінеральні речовини безпосередньо впливають на обмін речовин і внутрішню архітектоніку клітин, на будову і стан протопласту. Мінеральні речовини проявляють токсичну та антитоксичну дію на живі тканини і органи, виконують функції каталізаторів біохімічних реакцій, відіграють роль у змінюванні тургору та проникненності цитоплазми і, на кінець, служать основою електричних та радіоактивних явищ в рослинних організмах.

ЛЕКЦІЯ X

ТЕМА: РОЛЬ МАКРО- ТА МІКРОЕЛЕМЕНТІВ В ЖИТТІ РОСЛИН

Мета: Засвоїти принцип розподілу хімічних елементів на макро- та мікроелементи; форми знаходження їх в навколишньому середовищі та в рослинах; значення для життєдіяльності рослинних організмів.

Навчальні питання:

1. Фізіологічна роль макроелементів, їх значення для життя рослин.
2. Фізіологічна роль мікроелементів, їх значення для життя рослин.

1. Фізіологічна роль макроелементів.

До макроелементів належать хімічні елементи, вміст яких у живих організмах перевищує 0,1 % (O, H, C, N, Ca, S, P, Si, Mg, Fe, Na, Cl, Al).

Оксиген – газ з надзвичайно високою реакційною здатністю, легко вступає у взаємодію з різними елементами і разом із карбоном і гідрогеном становить основу біологічного циклу. Живі організми споживають його під час дихання й мінерального живлення. Нестача оксигену знижує поглинання елементів живлення, а його відсутність спричиняє в живих організмах порушення обміну речовин і некроз. За участю оксигену проходять процеси гниття, тління і горіння, тобто кінцеві процеси біологічного кругообігу з вивільненням зольних елементів. Метали, що утворюють сполуки з оксигеном, за активністю можна розташувати в такий ряд:

$$K < Na < Ca < Mg < Al < Zn < Fe.$$

Гідроген – газ. На частку сполук гідрогену в земній корі припадає 0,99 % (за масою). У тваринних організмах гідрогену в середньому 9,4 %, у рослинних – 6,5 %, у гумусі ґрунтів – 5 % від маси сухої речовини. У вільному стані Гідроген – газ, зустрічається тільки в верхніх шарах атмосфери. В літосфері присутній у вигляді вуглеводів (нафта, вугілля, гази), води, як вільної, так і зв'язаної (в кристалічних структурах мінералів). Як і Карбон та Оксиген, Гідроген входить до складу всіх органічних сполук. Бере активну участь у біологічних процесах гідролізу, синтезу, відновлення. Основним джерелом водню для синтезу органічних сполук є вода. Гідроген відіграє важливу роль у житті тварин і рослин. Іони гідрогену зумовлюють кислотність ґрунтів, входять до складу ґрунтового поглинального комплексу. Гідроген має високу рухомість, бере участь у обміні речовин в клітинах живих організмів, впливає на процеси надходження різних аніонів та катіонів у рослини з живильного середовища.

Карбон – неметал, життєво важливий макроелемент організму людини й рослин. Його вміст в організмі людини – 15–21 %. У природі зустрічається в складі різноманітних сполук (CO_2, CH_4, $CaCO_3$, Na_2CO_3) у рідкому, газуватому та твердому станах. Карбон входить до складу білків, нуклеїнових кислот, жирів, вуглеводів, ферментів, вітамінів, гормонів, мінеральних солей. Значна частина необхідної організмам енергії утворюється в клітинах за рахунок окислення карбону. Він потрапляє в організм з питною водою й харчовими продуктами. Карбон є основою органічних сполук, і тому цикл Карбону має особливе значення для живих організмів. Найважливішою особливістю цього циклу є наявність запасів CO_2 в атмосфері, звідки його можуть засвоювати живі організми. CO_2 надходить в атмосферу внаслідок багатьох процесів: виверження вулканів, горіння палива, розкладання вапняку, дихання людини,

тварин і рослин, процесів бродіння і гниття. З повітря CO_2 у значних кількостях поглинається наземними рослинами – відбувається процес фотосинтезу, внаслідок якого утворюються органічні сполуки, що містять Карбон, і в атмосферу виділяється оксиген O_2. Із рослин, які поїдаються тваринами, Карбон переходить у тваринні організми. Тварини виділяють Карбон у вигляді вуглекислого газу під час дихання. Рослини і тварини з часом відмирають, починають гнисти, окислюватись і частково перетворюватись на CO_2, який повертається у повітря й знову поглинається рослинами. А частково рослинні та тваринні рештки у ґрунті перетворюються на горючі копалини – кам'яне вугілля, нафту, природний газ. Горючі копалини використовують як паливо, внаслідок згоряння якого CO_2 знову повертається в атмосферу.

Переміщення Карбону через живі організми тісно пов'язане з переміщенням інших біогенів. Наприклад, співвідношення потоків Карбону і Нітрогену через живу речовину становить приблизно 6:1, а співвідношення потоків Карбону і Фосфору – приблизно 100:1.

Нітроген – входить до складу білків і, отже, зумовлює існування рослин і тварин. У природі Нітроген зустрічається як у вільному стані, так і у зв'язаному. У вільному стані Нітроген у вигляді азоту входить до складу повітря (об'ємна частка N_2 становить 78 %, масова – 75,6 %). Оскільки азот з повітря витрачається мало, його запаси в атмосфері залишаються сталими. У вигляді неорганічних сполук Нітроген у невеликих кількостях є в ґрунті. Проте у вигляді складних органічних сполук – білків – він входить до складу всіх живих організмів, беручи участь у їх життєдіяльності. З Нітрогену складається азот N_2 повітря. Проте безпосередньо з повітря Нітроген у вигляді азоту засвоюють лише деякі бактерії, а всі інші організми здатні засвоювати Нітроген тільки у складі сполук. Рослини засвоюють Нітроген неорганічних сполук, які у ґрунті, у вигляді іонів NH_4^+ і NO_3^-. У рослинах здійснюється синтез білків. Рослини частково поїдаються травоїдними тваринами, і білкові речовини потрапляють до організму тварин. Під час гниття залишків рослин і тварин під впливом бактерій відбуваються складні біохімічні процеси, внаслідок яких органічні сполуки, що містять Нітроген, перетворюються на неорганічні сполуки Нітрогену, які повертаються в ґрунт. Ці сполуки знову засвоюються рослинами, і цикл перетворень замикається. Таким чином, кругообіг азоту здійснюється за допомогою двох взаємно збалансованих процесів – нітрифікації (послідовне окислення вільного азоту до нітратів, що поглинаються коренями рослин) і денітрифікації (відновлення азотовмісних сполук до вільної форми). Обидва процеси здійснюються бактеріями.

Фосфор в живих організмах міститься в кількості 0,1–0,5 %, у літосфері – від 0,1 до 1 %. Фосфор входить до складу крові (0,12–0,17 %), м'язів (0,22–0,27 %),

тканин мозку (0,38 %), зубної емалі (17 %).

Фосфор є складовою складних органічних сполук: нуклеопротеїдів, нуклеїнових кислот, нуклеозидполіфосфатів (АМФ, АДФ і АТФ), фітину та ацилфосфатів. Він є також обов'язковим елементом низки коферментів (НАД, НАДФ, ФАД). Нуклеїнові кислоти задіяні у синтезі білків, а фосфор присутній у цих сполуках лише в окисній формі. Цей процес проходить за участі рибонуклеїнової кислоти (РНК), що визначає природу усіх синтезованих амінокислот та напрям синтезу. Фосфор входить у молекулу ліпідів у формі додаткової групи й забезпечує надійне з'єднання жирів та білків у мембранах клітини.

Важлива роль фосфору у метаболічних процесах. Цей елемент живлення задіяний у синтезі білків, репродуктивному процесі, енергетичному обміні, створенні клітинних мембран та передачі генетичної інформації. Вкрай важливий фосфор для процесів фотосинтезу та аеробного дихання, особливо у реакціях окисного та фотосинтетичного фосфорилювання. Ці процеси забезпечують загальну обмінну активність у організмі рослин та сприяють синтезу білка. Без фосфору неможливі нітрогенний та вуглеводневий обмін.

Фосфор значно прискорює ріст рослин. Він пришвидшує процеси розпаду білків і перехід продуктів розпаду в репродуктивні органи. Фосфор сприяє більш економічному витрачанню води, покращуючи таким чином водний режим рослин. Так, фосфоровмісні добрива забезпечують покращення рівня врожайності навіть при відносній нестачі вологи. Також достатнє живлення фосфором покращує перезимівлю культур, забезпечуючи кращий синтез вуглеводів. Фосфор сприяє розвитку кореневої системи, пришвидшенню зростання на початку вегетації: прискорює гідроліз речовин у насінні й транспорт продуктів розпаду в зростаючі частини рослини.

Особлива роль належить фосфору в енергетиці клітини. Саме завдяки фосфору основна молекула, що є носієм енергії в клітині, накопичує і передає енергію.

Калій має не менш важливе значення в житті живих організмів, ніж фосфор. Його вміст в них 0,1 %. У рослинах калію в кілька разів менше, ніж в літосфері. Калій – один з основних елементів живлення рослин. Він бере активну участь у ряді біохімічних процесів. Всі рослини і тварини потребують калій у великих кількостях. Рослини отримують калій з ґрунту, в якому вони ростуть. Тварини ж отримують його безпосередньо з рослин, або при вживанні в їжу інших тварин, які харчувалися рослинами (і продуктів тваринного походження). Промислове вирощування рослин з метою отримання зерна, фруктів або листя призводить до вимивання калію з полів, оскільки він поглинається рослинами з ґрунту. За умов глобального зростання населення та виробництва продуктів харчування, кількість калію, який вимивається з орних земель, також зростає, і його слід компенсувати, щоб забезпечити родючість та

виробничий потенціал ґрунту. Ця компенсація відіграє життєво важливу роль у забезпеченні стійкої глобальної продовольчої безпеки. Частково ця компенсація калію забезпечується шляхом переробки гною і рослинних залишків на фермі. Однак більша частина калію в продуктах харчування людей, які виготовляються на фермах, не повертається, а фактично втрачається в океані, потрапляючи туди з каналізації міст і містечок Землі. Цей калій, який не використовується повторно, замінюється шляхом використання калійних добрив на полях, які спершу використовувалися для виготовлення продуктів харчування.

Калій відіграє важливу роль у здатності рослин переносити стреси, викликані зовнішніми чинниками, такими як посуха, заморозки, великі дози світла й атаки шкідників і хвороб. Калій також має важливе значення для багатьох основних функцій рослин, у тому числі для активації ферментів, виробництва білка і фотосинтезу й зустрічається у всіх частинах рослини. Найбільша частка калію міститься в рослинах у клітинному соку, де він забезпечує міцність клітин і те, що вони перебувають під тиском води, поглиненої шляхом осмосу. По суті, ця вода, що міститься в клітинах рослин, є розчином калію сумарною концентрацією до 7,8 г К на літр води. Ця концентрація дає у еквіваленті близько 9,5 кг K_2O на тонну тканинної рідини; культури з високим вмістом біомаси можуть містити навіть більше ніж 60 тон тканинної рідини на гектар.

Іони калію впливають на катіонний обмін речовин. Концентрація цих катіонів у середині клітин менша, ніж у міжклітинному середовищі. Різниця концентрацій іонів натрію і калію в клітині й міжклітинному середовищі стає причиною виникнення мембранного потенціалу між внутрішнім та зовнішнім середовищами клітин. Завдяки цьому потенціалу в організмах здійснюються важливі процеси – передаються нервові імпульси.

Сірка – неметал, типовий біофіл. Вміст сірки в рослинах у 10 разів вища, ніж в літосфері. У живій речовині сірки міститься 0,1 %. У рослинах сірка зустрічається в основному у вигляді сульфатів і етерів сульфатної кислоти. Входить до складу білків, цистину, цистеїну, вітамінів групи В; активний учасник різних біохімічних процесів, особливо Нітрогенного обміну та синтезу білків.

Кальцій приймає участь у процесах обміну в живих організмах. Середній вміст кальцію в живій речовині 0,1 %. В живих організмах на частку кальцію припадає близько 1,5 % від їх маси. Кальцій входить до складу кісток, скелету, зубів, крові; він необхідний для нормальної діяльності серцево-судинної, нервової та м’язової систем. Нестача кальцію призводить до зниження згортання крові, міцності кісток.

Щодо рослинних організмів, то кальцій необхідний рослинам протягом усього періоду росту, особливого зростання набуває ця потреба в період цвітіння та плодоношення, що демонструє зв’язок між поглинанням кальцію й

інтенсивністю метаболічних процесів. Транспорт іонів Ca^{2+} відбувається з допомогою редокс-систем плазмолеми й іонних насосів АТфазної природи. Їх роль полягає у створенні електрохімічного потенціалу іонів на плазмалемі, через який інші іони вдруге потрапляють у клітини. При наявності в ґрунтовому розчині нітратного азоту проникнення кальцію в рослини посилюється, а в присутності аміачного азоту (внаслідок антагонізму між катіонами Ca^{2+} і NH_4^+) – знижується. Заважають надходженню кальцію також іони гідрогену й інші катіони при високій концентрації їх у ґрунтовому розчині.

Потрапивши у рослину через лист, іони кальцію транспортуються у тканини листа й одразу ж переміщаються до його країв. Вкрай важливою є здатність іонів кальцію входити до складу металоорганічних сполук. У процесах обміну речовин кальцій виконує різноманітні функції: бере участь у побудові стінок клітин, гормональних реакціях, стабілізації мембран. У рослині кальцій знаходиться у вигляді фосфатів, сульфатів, карбонатів, також у формі солей пектинової і щавлевої кислот. Найбільше кальцію міститься в клітинах, що старіють.

Маючи високі антагоністичні властивості, кальцій послаблює а то й повністю усуває шкідливу дію іонів гідрогену, алюмінію, марганцю і амонію. Кальцій визначає доступність низки макро- і мікроелементів. При збільшенні кількості кальцію в ґрунті зростає надходження в рослину іонів амонію, молібдену, але знижується рухомість марганцю, цинку, бору. Нестача катіонів кальцію в ґрунті призводить до збільшення іонів гідрогену та підвищення кислотності ґрунтового розчину (якщо тільки ґрунт не засолений – не містить надлишку натрію). Вміст доступного кальцію в ґрунті знижується також через надлишок обмінного калію. Хоча кальцій і магній часто взаємодіють, вони можуть і конкурувати один з одним, так кальцій одночасно та сприяє засвоєнню магнію рослиною, і перешкоджає його надлишку. Кальцій і марганець також діють як конкуренти в процесі поглинання магнію рослинами.

Магній – восьмий за поширеністю елемент у земній корі, рослинам зазвичай вдається отримати його в достатній кількості для здійснення основних своїх функцій. Середній вміст магнію в живій речовині 0,1–0,01 %. Магній – основна складова хлорофілу, він бере участь у процесі біосинтезу хлорофілу, активації і зв’язування ензимів, енергетичному забезпеченні клітини, розподілі фото-асиміляторів і т. ін. Достатній рівень магнію в рослині пом’якшує негативну дію надмірної світлової активності через поглинання світлової енергії для процесу фотосинтезу. З іншого боку, рослини з дефіцитом магнію цього зробити не можуть і відповідно схильні до фотоокислювальних пошкоджень, оскільки в їх хлоропластах виробляються активні форми кисню, що веде до хлорозу листя і зменшення урожайності. Такі явища можуть посилюватися під впливом інших стресових умов, наприклад посухи, високих або низьких температур.

Інші важливі фізіологічні процеси в рослинах, для успішного здійснення яких необхідні певні рівні вмісту магнію, – це процеси біосинтезу протеїнів, активації ряду ензимів, утворення і використання АТФ (аденозинтрифосфат), основного переносника енергії у клітині, скільки структурна роль магнію у хлорофілу і його біосинтезі.

Живлення рослин магнієм проводиться як внесенням у зону кореневої системи, так і через позакореневі обробки. Особливу увагу варто приділяють розчинності магнієвих добрив у воді. Цей параметр особливо важливо враховувати для підвищення ефективності застосування. Для різних добрив магнію розчинність може відрізнятися у рази.

Алюміній – метал. У живих організмах містить 0,1–0,01 %. В рослинах алюмінію міститься менше 0,02 %. Встановлено, що без алюмінію не може розвиватись багато рослин, однак його фізіологічна роль не зовсім зрозуміла. Є рослини, які не здатні плодоносити за відсутності алюмінію. Для деяких він є стимулятором росту. Деякі рослини поглинають алюміній в більших кількостях, ніж такі біофіли, як фосфор та магній. О. Виноградов відніс алюміній до макроелементів, оскільки в живій речовині він міститься у такій кількості, як і інші макроелементи. Деякі дослідники не вважають алюміній ні біофілом, ні органогеном, вважаючи, що він не відіграє жодної ролі в житті рослин.

Залізо в живих організмах міститься 0,01–0,1 %. Як і алюміній, залізо іноді відносять до мікроелементів. Воно входить до складу металоферментів і поводиться як мікроелемент. Однак залізо належить до групи макроелементів, оскільки в живій речовині його міститься стільки, скільки й інших макроелементів. Бере участь в утворенні гемоглобіну, у рослинах – в утворенні хлорофілу. За активністю у біохімічних процесах віднесено до біокаталізаторів, тому деякі дослідники відносять його до мікроелементів. В рослинах залізо перебуває у малорухомих формах, однак внаслідок зміни валентності, воно бере участь в окисно-відновних реакціях. З ґрунту залізо надходить до рослин у вигляді хелатів, де воно перебуває у рухомій двовалентній формі; у разі накопичення високих концентрацій може діяти токсично. Залізо, мідь та марганець, як елементи зі змінною валентністю, здатні чинити вплив на стан середовища (його окисно-відновний потенціал). Залізо входить до складу еритроцитів крові, бере участь у використанні кисню повітря для процесів окиснення. Іони заліза в складі гемоглобіну крові є переносниками кисню з легенів в усі органи живого організму. В крові заліза міститься в кількості 0,05 % до маси організму.

Кремній входить до складу живих організмів у кількості 0,1 %. Після кисню – найбільш поширений у земній корі. У рослинах накопичується в стінках клітин. У деяких рослинах акумулюється 1,5–2 %. Фізіологічна роль до

кінця не визначена, однак відомо, що всі рослини потребують кремнію і тому його вважають одиним із чотирьох стовпів здорового розвитку рослин. Разом з N, P та K кремній створює оптимальні умови для росту та здоров'я рослин. Цей елемент бере участь у багатьох життєво важливих процесах в організмі рослини. Та, не зважаючи, на значне розповсюдження Si в природі, він зазвичай перебуває у недоступній для рослин твердій, нерозчинній формі. Представники флори здатні вбирати з ґрунту лише іонну форму цього елементу, зокрема оксид кремнію, що знаходиться у кремнієвих кислотах. Здебільшого силіцій надходить до ґрунту разом з залишками рослин (стеблами та листям), золами та перегноями. Для рослин в природних умовах цього більш, ніж вдосталь для нормального розвитку, але для культурних рослин, що вирощуються на ґрунтах бідних на цей елемент, необхідне додаткове живлення кремнієм.

В ґрунті іонну форму кремнію виробляють мікроорганізми. Але під час механізованої обробки землі (зокрема оранки) відбувається їхнє переміщення в глибші шари ґрунту, що спричинює постійне зменшення доступного для рослин кремнію. Іонна форма кремнію використовується рослинами безповоротно, саме тому його запаси у ґрунті необхідно постійно поповнювати.

Головні функції кремнію:

- є каталізатором для засвоєння організмом рослин таких елементів, як Ca, Cl, F, Na, S, Al, Zn, Co, Mn та ін.;
- стимулює розвиток кореневої системи рослин, сприяє збільшенню кількості бічних пагонів;
- здійснює сильний антистресовий ефект, допомагає рослинам вийти з фізіологічних депресій, спричинених зовнішніми факторами;
- посилює механічну міцність, зміцнює стінки клітин, забезпечує стійкість рослин до різноманітних негативних факторів;
- сприяє ефективному обміну речовин в тканинах рослин, посилює фотосинтез;
- занижує токсичність важких металів;
- має імуностимулюючу дію, захищаючи рослини від шкідників та збудників хвороб.

Зі сполук кремнію, кремнієва кислота зв'язує надлишкову концентрацію алюмінію, чим запобігає його токсичній дії, підсилює надходження в рослини іонів фосфатної кислоти. Нестача кремнію призводить до надлишкового накопичення заліза та марганцю. Присутність іонів натрію і кальцію знижують вміст кремнію в рослинах.

Натрій, як і калій знаходяться в рослині в іонній формі. Він надходить у рослини шляхом полегшеної дифузії через канали з малою специфічністю, що пропускають також катіони інших видів. Атом натрію менший, порівняно з

атомами калію, кальцію. Вміст натрію у рослинах коливається в широких межах – від 0,001 до 4 % сухої маси рослин. На натрій особливо багаті приморські і солончакові рослини. В більшості рослинних культур вміст натрію знаходиться в діапазоні 0,05–0,3 % сухої речовини.

Функції натрію в рослинах:

- Натрій підтримує оптимальний для клітин осмотичний потенціал (рух води в рослинні клітини і з них) і позитивно впливає на водний режим рослин. Відбувається це внаслідок того, що натрій витісняє іони калію з протопласта в клітинний сік. Цінність натрію зростає в умовах дефіциту вологи у літні місяці. Він має вищу енергію гідратації. Підвищує посухостійкість рослин.
- Натрій необхідний у невеликих кількостях і допомагає у процесах метаболізму, фотосинтезу, осмосу.
- Натрій виконує транспортну функцію – впливає на транспорт вуглеводів цукрів, неорганічних і органічних аніонів через мембрани клітин. Натрій активізує переміщення калію до молодих частин рослин, що поліпшує використання калію, сполук мінерального азоту та мікроелементів. За дефіциту натрію сповільнюється утворення хлорофілу.
- Натрій активує діяльність деяких ферментів.
- Іони натрію використовуються для роботи натрій-калієвих насосів (Na^+/K^+), які забезпечують надходження у рослину катіонів інших елементів живлення.

Натрій у живленні виконує подвійну роль: він може виконувати деякі функції калію і виступає самостійним елементом, що є необхідним для формування високоврожайних посівів.

У тваринних організмах міститься 0,2 % натрію, який локалізується в зовнішньоклітинній рідині, виконуючи роль регулятора обміну води між клітиною та рідкою частиною крові, підтримуючи осмотичний тиск плазми крові.

2. Фізіологічна роль мікроелементів.

До мікроелементів належать елементи, вміст яких у живих організмах не перевищує 0,01 %. Проте, такий розподіл умовний: ряд елементів поглинаються більшістю організмів в менших кількостях, тоді як деякі організми накопичують їх в кількостях більших за 0,01 %. Тому в поняття «мікроелемент» вкладається не тільки його кількісний вміст в живих організмах, а і роль у перебігу біохімічних процесів. Такий принцип привів до того, що деякі елементи можуть бути віднесені як до мікро-, так і до макроелементів. Таких елементів небагато, їх фізіологічна роль в окремих випадках значна, тому вони поглинаються в більших, ніж 0,01 % кількостях.

Мікроелементи беруть активну участь у процесах дихання, фотосинтезу, синтезу білків, білковому і вуглеводному обмінах, кровотворенні, синтезі гумусу

тощо. Як правило, один мікроелемент виконує кілька функцій. Крім цього, одну і ту саму фізіологічну функцію можуть виконувати різні мікроелементи, тобто вони можуть заміщати один одного. Самі організми вибагливі до: певної концентрації мікроелементів в середовищі існування; співвідношення між мікроелементами, що поглинаються; формами сполук, в яких перебувають мікроелементи в середовищі мешкання. Недодержання однієї з цих вимог призводить до порушення різних біохімічних процесів. Підвищення або дуже низькі концентрації мікроелементів у середовищі мешкання можуть спричиняти ендемічні захворювання.

У рослинах мікроелементи входять до складу металоферментів. Мікроелементами, фізіологічна роль яких досить добре відома є B, Mn, Cu, I, Ni, Mo, Zn.

Марганець, середній вміст у рослинах дорівнює 0,1 %. У клітинах рослин марганцю міститься найбільше в цитоплазмі. Він входить до складу багатьох ферментів, хлорофілу, активізує їх утворення, бере участь у процесах фотосинтезу, дихання, в нітрогенному й нуклеїновому обмінах. Відіграє важливу роль у підтриманні в клітинах рослин необхідних окисно-відновних умов, оскільки характеризується високим значенням окисно-відновного потенціалу. Особливо важливе співвідношення між марганцем та залізом. У присутності марганцю залізо окислюється і випадає в осад, але це можливо тільки при певному співвідношенні між двома елементами. Якщо це співвідношення порушується, то дія заліза може бути двоякою:

а) при нестачі марганцю воно накопичуватиметься у вигляді Fe^{2+} і може досягти токсичних концентрацій;

б) при надлишку марганцю $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, що накопичується у вигляді органофосфорного заліза, і рослини відчувають нестачу заліза.

Марганець перебуває у ґрунтах в дво-, три- та чотиривалентному станах. Проходячи цикл біологічного кругообігу, марганець переходить з двовалентної форми у чотиривалентну. Перейшовши в двовалентну, він знову поглинається рослинами. У ґрунтах зустрічається у вигляді солей, оксидів, гідроксидів, органічних сполук та фосфатів.

Бор – метал. Середній вміст у рослинах 0,001–0,0001 %. Належить до елементів, які активно накопичуються рослинами. Він не входить до складу ферментів і не є їхнім активатором. За відсутності бора рослини не дають нащадків, за нестачі – відмирають точки росту, з’являється некроз тканин, що веде до їх загибелі; надлишок призводить до засихання листя, пригнічення росту та зниження продуктивності. Роль бору в житті рослин пов’язується з вуглеводним та нуклеїновим обміном, процесами дихання та фотосинтезу. Тварини і гриби бор не поглинають. У ґрунтах бор утворює біологічні сполуки, зв’язані в основному з гідроксидами алюмінію та заліза.

Мідь – в рослинах міді міститься на порядок більше, ніж у літосфері 0,01 %, мідь належить до групи слабкого накопичення. У природі зустрічається в одно- та двовалентному станах. Мідь – типовий хімічний елемент, який входить до складу металоферментів, бере участь в утворенні 19 ферментів, а також у процесах дихання, фотосинтезу, біосинтезу хлорофілу, засвоєння молекулярного Нітрогену. Поряд з марганцем та залізом йому належить центральне місце в регулюванні окисно-відновних реакцій. Мідь впливає на поведінку інших елементів, наприклад від наявності міді залежить засвоюваність заліза, кальцію, фосфору.

Цинк – метал. У рослинах його в середньому $1 \cdot 10^{-2}$ %. В організмі тварин вміст цинку коливається від 30 до 90 мг на 1 кг маси. У крові – 9 мг/л. Бере участь у багатьох біохімічних процесах. Його особливістю є низька хімічна активність, тому він незначною мірою залучається у вторинний кругообіг. Відомо 39 цинковмісних ферментів, з них лише два виділені з вищих рослин та сім – з нижчих. У рослинах цинк бере участь у внутрішньоклітинному регулюванні. Більш за все цинку в насінні рослин. Багаті на цинк зерно, буряк, помідори, ікра; мало його у молоці (0,0003 %). Цинк у живих організмах входить до складу багатьох ферментів, гормонів, еритроцитів; його фізіологічна роль прирівнюється до заліза. Він сприяє виділенню з організму двооксиду вуглецю, впливає на розвиток і функцію статевих залоз і підшлункової залози.

Молібден – метал. Середній вміст у рослинах – 0,0001–0,001 %, в ґрунтах – від 0,2 до 7,5 мг на кг. Рослини поглинають молібден у меншій кількості, ніж інші мікроелементи. Особливо необхідний бобовим рослинам, накопичується в листках, іноді в стеблах. Нестача молібдену призводить до зниження хлорофілу в рослинах, скручування листя, зниження здатності утворювати суцвіття тощо. Встановлено антагонізм молібдену і алюмінію. На кислих ґрунтах молібден проявляє захисні властивості проти підвищення концентрації алюмінію, при якій він стає токсичним.

Кобальт входить до складу всіх рослин. Середній вміст його в золі $4 \cdot 10^{-4}$ %, у сухій речовині – від 0,05 до 11,6 мг/кг. У ґрунтах кобальту 0,4–4 мг/кг, в тому числі доступного до засвоєння – 0,12–3 мг/кг. Кобальт у природі зустрічається у вигляді основ з миш'яком, сіркою та киснем. У живих організмах кобальту в сотні разів менше, ніж заліза, але його фізіологічна роль не менша. У мікроелементах він необхідний для життєдіяльності клубенькових бактерій, бере участь в утворенні металоферментів. Найактивніший у біохімічних процесах людини і тварин. Кобальт бере участь в утворенні і входить до складу вітаміну B_{12}. У рослинах кобальт накопичується в основному в генеративних органах.

Йод – галоген. На суші зустрічається надзвичайно рідко. Мінералів, багатих на йод, відомо мало, приймає активну участь у кругообігу речовин. Вимиваючись із гірських порід, йод акумулюється в морській воді й

концентрується в живих організмах. У деяких коралах та губках він накопичується до 8,5 %. Найбагатші на йод устриці, креветки, морські риби. В 1 л морської води 20–30 мг, а в 1 т морської капусти – 5 кг йоду. Фізіологічна роль йоду для рослин до кінця не встановлена. Він стимулює їхній розвиток, регулює окисно-відновні процеси, знижує токсичність міді, є антагоністом хлору і відіграє важливу роль у житті тварин і людини. У крові людини зберігається стала концентрація йоду (10^{-5}–10^{-6} %), яка називається *йодним дзеркалом крові*. В організмі людини близько 25 мг йоду, більше половини якого міститься у щитовидній залозі.

Фтор – галоген, за хімічними властивостями є – енергійним окисником. У природі найпоширеніший у вигляді фториду кальцію. Деякі рослини накопичують фтор у значних кількостях (приміром, у петрушці – 32, в чаї – 75–100 мг/кг). Здебільшого сполуки фтору, особливо у високих концентраціях, токсичні як для рослин, так і тваринних організмів. Вміст фтору у повітрі в кількості 0,0008 г/м^3 смертельний для людини, однак в малих дозах він необхідний живим організмам (по 1–1,5 мг на добу). Фтор входить до складу емалі зубів, де вміст його досягає 0,02 %.

Інші мікроелементи. Встановлено, що багатьом рослинам необхідні й інші елементи – миш'як, титан, хром, нікель, олово. Поглинаються вони в надзвичайно малих кількостях, і їхня фізіологічна роль поки що не з'ясована.

Лабораторна робота І

БУДОВА АТОМА. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Мета роботи: Сформувати уявлення про будову атома та природу хімічного зв'язку; засвоїти поняття «квантові числа», «ковалентний зв'язок», «іонний зв'язок», «водневий зв'язок», «міжмолекулярну взаємодію»; набути практичних навичок складання електронних формул атомів та іонів, визначення типів зв'язку в молекулах, встановлення структури простих молекул та молекулярних фрагментів відповідно до характеру хімічних зв'язків.

Прилади і матеріали:

1. Періодична таблиця Д. І. Менделєєва.
2. Схеми утворення хімічного зв'язку.
3. Схеми гібридизації атомних орбіталей.
4. Схеми реакцій радіоактивного розпаду.

І. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

Будова атома. ***Атомом*** називається найменша частинка хімічного елемента, яка зберігає його властивості. Всі речовини складаються із атомів, але атом не є найменшою неподільною складовою частиною речовини, а складається із великої кількості більш дрібних, так званих елементарних частинок, які мають різну природу та властивості. Найбільш важливими із декількох сотень відомих елементарних частинок, які визначають властивість елемента, є протони, нейтрони, електрони та позитрони.

Квантові числа. Для опису стану електрона в атомі квантова механіка дає чотири квантові числа:

Головне квантове число *n* характеризує енергетичний рівень, тобто величину енергії рівня і може мати значення ряду цілих чисел від **1 до** ∞.

Побічне (орбітальне) квантове число *l.* Орбітальне квантове число вказує на можливу кількість підрівнів на енергетичному рівні і може набувати значення від **0 до (n-1)**. Відповідно підрівні позначаються малими літерами латинського алфавіту: s, p, d, f). Так, на першому енергетичному рівні n = 1, орбітальне число буде мати значення $l = n - 1 = 0$, тобто одне значення і тому на першому енергетичному рівні буде тільки один підрівень s.

На другому рівні (n = 2) $l = 0; 1$ (s, p).

На третьому рівні (n = 3) $l = 0; 1; 2$ (s, p, d).

Магнітне квантове число *m* показує число можливих орієнтацій електронних орбіталей в межах підрівня. Воно може мати значення від- l до $+l$ включно 0, тобто всього може приймати значень $2l + 1$.

Так, для підрівня **s** побічне квантове число ***l*** має тільки одне значення, ***l*** = 0; магнітне квантове число буде мати теж одне значення, ***m*** = 0, тобто, **s** – електронна орбіталь не має способів орієнтації у просторі. На підрівні **p** магнітне квантове число ***m*** має три значення +1, 0, -1, тобто, три варіанти орієнтації електронних орбіталей у просторі: p_x, p_y, p_z.

Спінове квантове число s показує, що електрон може обертатись не лише навколо ядра, а й навколо власної вісі. Таких можливих напрямків обертання існує тільки два: за та проти годинникової стрілки, отже, квантова механіка дає два значення спіну електрона +1/2 та -1/2.

Хімічний зв'язок. Основні типи хімічного зв'язку:

- ковалентний;
- іонний;
- водневий.

Ковалентний зв'язок – двоелектронний, двохцентровий. Ковалентний хімічний зв'язок утворюється двома електронами з протилежно направленими спинами, електронна пара належить обом атомам.

Властивості ковалентного зв'язку:

- Насиченість – кількість зв'язків, які може утворювати даний атом з атомами інших хімічних елементів. Вона визначається загальним числом валентних орбіталей, використання яких є енергетично вигідним для даного атому.
- Спрямованість, тобто характер взаємовідносин області перекриття електронних хмар і ядер атомів.

Розрізняють:

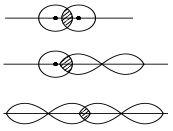
1) σ-зв'язок, якщо область перекриття електронних хмар знаходиться вздовж лінії, що з'єднує ядра взаємодіючих атомів.

Він може утворюватися за рахунок перекриття:

--s-s – електронних хмар, наприклад H_2

--s-p – електронних хмар, наприклад HF

--p-p – електронних хмар, наприклад F_2



2) π-зв'язок, при взаємодії p-електронних хмар утворюються 2 області перекриття, які розташовані перпендикулярно лінії, що з'єднують ядра атомів.

Іонний зв'язок утворюється в результаті електростатичного притягування протилежно заряджених іонів. Іонний зв'язок не має направленості, оскільки електричне поле має сферичну форму, тобто зменшується по одному й тому ж закону в будь-якому напрямку, і насиченості.

Водневий зв'язок. Атом гідрогену, який з'єднаний з атомом сильно електронегативного елементу, здатний до утворення ще одного хімічного зв'язку з іншим подібним атомом. Цей зв'язок називається водневим. Природа його електростатична. Умовою утворення водневого зв'язку є висока

електронегативність атома, зв'язаного з атомом водню. Енергія водневого зв'язку – 8 кДж/моль, у сполук азоту – 40 кДж/моль. Але цієї енергії достатньо щоб зумовити асоціацію молекул, тобто, об'єднати їх в димери, тримери і т. ін. Саме асоціацією пояснюються аномально високі температури плавлення і кипіння таких речовин як HF, H_2O, NH_3.

ІІ. ЗАВДАННЯ ДЛЯ АУДИТОРНОГО ВИКОНАННЯ

1. На основі сучасних уявлень про будову атому поясніть, як змінюється характер елементів і їх сполук в межах одного періоду, в межах головної підгрупи. Відповідь обґрунтуйте.

2. Електронна будова атому $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Укажіть:

а) тип елементів, до якого належить атом;

б) номер періоду, до якого він належить;

в) максимальний та мінімальний валентні стани атома.

3. Визначте, в якому випадку наведені нижче електронні формули атомів відповідають різним елементам, а в якому – атомам одного й того ж елемента в основному та збудженому станах:

а) $1s^2 2s^2 2p^3$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$;

б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3 4d^2$.

4. Назвіть елемент та складіть електронну формулу його атома та іона, якщо атом елемента має на 7 електронів більше, ніж іон натрію.

5. Серед наведених електронних конфігурацій укажіть неможливі та доведіть причину, за якою їх існування неможливе: а) $1p^3$; б) $3p^6$; в) $3s^2$; г) $2d^1$; д) $5f^4$; е) $2p^1$; є) $3p^8$; ж) $4d^{12}$; з) $5f^{12}$.

6. Доведіть, скільки вакантних d-орбіталей мають атоми: а) Cl; б) V; в) Mn; г) Fe.

7. Визначте, який підрівень в атомах заповнюється раніше: 4d чи 5s; 6s чи 5p; 4f чи 5d. Відповідь обґрунтуйте.

8. Визначте, скільки неспарених електронів містять незбуджені атоми: B; S; As; Cr; Hg; Eu. Відповідь поясніть.

9. Складіть електронні формули іонів: Fe^{2+}; Se^{2-}; Cl^-; Al^{3+}; Mn^{2+}.

10. Виходячи з електронної булови встановіть хімічні властивості елементів із порядковими номерами: 7, 17, 20, 26, 42.

11. Поясніть, чи можуть електрони іону Ca^{2+} розташовуватись на таких атомних орбіталях: а) 3s; б) 3d; в) 4p.

12. За електронною будовою зовнішнього енергетичного рівня визначте елементи: а) $3s^2 3p^4$; б) $4s^2 4p^6$; в) $2s^2 2p^1$; г) $5s^2 5p^3$; д) $6s^2 6p^2$; е) $5s^2 5p^5$; є) $3d^6 4s^2$; ж) $3d^5 4s^1$.

13. Доведіть, які з іонів мають структуру, ізоелектронну щодо атома Аргону: K^+; Zn^{2+}; S^{2-}; Fe^{3+}; Cl^-.

14. Вкажіть, у якій послідовності заповнюються підрівні, для яких сума головного та орбітального квантових чисел дорівнює: 1, 2, 3, 4. Відповідь обґрунтуйте.

15. Виходячи з теорії будови атому визначте, атоми яких елементів другого періоду не виявляють валентність, що дорівнює номеру групи.

16. Поясніть, чому атоми Флуору та Хлору, маючи аналогічну електронну конфігурацію зовнішнього енергетичного рівня, проявляють різні валентні стани. Укажіть, які саме.

17. Розмістить наведені нижче атоми в порядку зростання їх електронегативності: а) F, Sn, O, Te, K, N; б) Pb, Br, I, F, S, P.

18. Порівняйте електронно-графічні конфігурації іонів Fe^{2+} та Fe^{3+}. Який з іонів має найбільш стійку енергетичну конфігурацію і чому?

19. Поясніть особливості електронних конфігурацій атомів Купруму та Хрому. Скільки 3d- та 4s-електронів містять атоми цих елементів у основному стані?

20. Виходячи з електронної будови атому, поясніть, чому елемент VII періоду Манґан, на відміну від галогенів, має переважно металічні властивості.

21. Виходячи з будови атомів елементів поясніть, у якого елемента – Фосфору чи Стибію – сильніше виражені неметалічні властивості. Яка зі сполук цих елементів з Гідрогеном має більш сильні відновні властивості?

22. Виходячи з будови атомів елементів поясніть, у якого елемента – Ванадію чи Арсену – сильніше виражені металічні властивості. Який із цих елементів утворює газоподібну сполуку з Гідрогеном?

23. На прикладі елементів VI та VII груп періодичної системи елементів поясніть, в яких ступенях окиснення d-елементи мають схожі властивості з p-елементами.

24. Елемент побічної підгрупи має вищий оксид EO_3. Його електрони розташовані на п’яти енергетичних рівнях. Визначте цей елемент, напишіть електронну конфігурацію його атома. Поясніть, чи утворює він газоподібну сполуку з Гідрогеном?

25. Визначте молекулярну формулу гідроксиду, якщо відомо, що відносна молекулярна маса цієї сполуки становить 121, а елемент, що входить до його складу, належить до III групи періодичної системи.

26. Кислота має формулу H_2EO_3, до складу якої входить елемент у вищому ступеню окиснення. Елемент належить до IV періоду p-елементів. Назвіть кислоту, складіть формулу оксиду, що відповідає наведеній кислоті, та напишіть електронну конфігурацію атому елемента.

27. Визначте елемент та напишіть електронну конфігурацію його атома, якщо відомо, що валентність його за гідрогеном дорівнює одиниці, а формула вищого оксиду – E_2O_7. Усі його електрони розташовані на трьох енергетичних рівнях.

28. Вищий оксид елементу, який знаходиться в V групі періодичної системи, має відносну молекулярну масу 142. Визначте невідомий елемент, складіть електронно-графічну формулу його атома, вкажіть можливі ступені окиснення, складіть формули оксидів та гідроксидів та з'ясуйте їх характер.

29. Зазначте послідовність заповнення електронами атомних орбіталей 4d, 5s, 6s, 5p і сформулюйте правило, яке визначає цю послідовність.

30. Платина має таку електронну структуру: K, L, M і N – підрівні заповнені; $5s^25p^65d^96s^2$. Представити графічно (з урахуванням напрямку спину електронів) структуру зовнішніх енергетичних рівнів із n = 5 і n = 6. Який енергетичний рівень добудовується? До якого електронного типу належіть Платина?

31. Охарактеризуйте типи хімічного зв'язку та поясніть різницю в механізмах їх утворення.

32. Дайте визначення гібридизації валентних орбіталей. Яку просторову будову мають молекули типу AB_n, якщо зв'язок у них здійснюється за рахунок sp-, sp^2- та sp^3-гібридизації орбіталей атомів.

33. Поясніть механізм утворення ковалентного полярного зв'язку. Що є кількісною мірою полярності ковалентного зв'язку? Виходячи зі значень електронегативностей елементів, вкажіть, який із зв'язків H–I, I–Cl, Br–F найбільш полярний.

34. Укажіть, які орбіталі елементів приймають участь в утворенні хімічного зв'язку в молекулах: а) Li_2; б) LiF; в) F_2. Складіть електронні формули цих молекул і вкажіть тип хімічного зв'язку.

35. Порівняти способи утворення ковалентних зв'язків в молекулах CH_4, NH_3 та в іоні NH_4^+. Чи можуть існувати іони CH_5^+ і NH_5^{2+}?

36. Вкажіть, скільки електронів приймає участь в утворенні зв'язків у молекулах: Cl_2O_7, CO_2, NH_3, SiF_4, OF_2, B_2O_3. Який тип хімічного зв'язку характерний для даних молекул?

37. Поясніть механізм утворення таких молекул та іонів: а) іону гідроксонію (H_3O^+); б) алюміній хлориду; в) іону фосфонію (PH_4^+); г) силану (SiH_4); д) сульфур(VI) оксиду; е) калій оксиду.

38. Поясніть механізм утворення таких молекул: а) бор трифториду; б) дігідроген сульфіду; в) кальцій хлориду; г) сульфур тетрафториду; д) гідразину (N_2H_4); е) оксиген дифториду.

39. Визначте, як змінюється міцність зв'язку в ряді HF–HCl–HBr–HI та вкажіть причини цих змін.

40. Охарактеризуйте тип хімічного зв'язку в сполуках CaH_2, SiH_4, NH_3, H_2S, HI. Користуючись даними таблиці відносних електронегативностей, визначте, який із наведених зв'язків є найбільш полярний.

41. Дайте обґрунтовану відповідь щодо іонної природи зв'язку елемент-хлор, в якій саме сполуці таких тип зв'язку: CCl_4, Cl_2O, $MgCl_2$, HCl, ICl_7, CsCl?

42. Визначте тип хімічного зв'язку в сполуках Mg_2Si, XeO_4, CF_4, H_2S, MgH_2. Укажіть, до якого з елементів зміщені спільні електронні пари в наведених сполуках?

43. Застосовуючи метод валентних зв'язків (МВЗ), опишіть просторову конфігурацію молекул PCl_5, PCl_3, $POCl_3$.

44. Визначте просторову конфігурацію молекул CH_4, NH_3, H_2O. Порівняйте значення валентних кутів молекул і поясніть характер їх зміни в ряді CH_4 (109,5°) – NH_3 (107,3°) – H_2O (104,5°).

45. Поясніть, як практично визначити тип гібридизації центрального атома? Застосовуючи метод валентних зв'язків (МВЗ), опишіть просторову конфігурацію молекул NH_3, H_2O, NF_3, CH_4, C_2H_2, C_6H_6, BF_3.

46. Визначте, чи однакова просторова конфігурація молекул води та дигідроген сульфіду. Опишіть геометрію цих молекул, поясніть зміну валентного кута в них.

47. Визначте просторову конфігурацію молекул NOCl, $COCl_2$, NF_3, OF_2. Укажіть, які з цих молекул є полярними?

48. Застосовуючи метод валентних зв'язків (МВЗ), опишіть просторову конфігурацію молекул карбон(IV) оксиду та сульфур(IV) оксиду. У якому випадку має місце гібридизація атомних орбіталей?

49. Дайте визначення водневого зв'язку. Поясніть, між якими молекулами можуть утворюватись водневі зв'язки: HF, HI, H_2O, H_2Te, NH_3, PH_3, CH_4, SiH_4?

50. Чому водневий зв'язок впливає на властивості NH_3, H_2O, HF, але не має помітного впливу на властивості PH_3, H_2S, HCl?

51. Чим пояснити подібність фізичних властивостей CO і N_2, які відрізняються за хімічним характером?

52. Надайте визначення поняттю «гибридізації атомних орбіталей (АО)». Поясніть причину і механізм гибридізації, а також вплив типу гибридізації АО на просторову будову молекули. Визначіть тип гибридізації АО берилію, бора, карбону й оксигену в молекулах: $BeCl_2$, BF_3, CH_4, H_2O.

53. Наведіть приклади речовин, у яких зв'язки носили б характер: іонний, ковалентний (полярний і неполярний); донорно-акцепторний. Представити схеми будови молекул цих речовин.

54. Хімічні зв'язки C = O і H – O полярні. Представити графічні формули CO_2 і H_2O. Пояснити, чому молекула CO_2 неполярна, а молекула H_2O є диполем.

55. Який атом чи іон є донором електронної пари при утворенні іону BH_4^-?

56. Описати просторову будову неполярної молекули $BeCl_2$. Які атомні орбіталі (АО) Берилію беруть участь в утворенні зв'язків Be–Cl?

57. Вказати тип гібридизації АО кремнію в молекулах SiH_4 та SiF_4. Чи полярні ці молекули?

58. В молекулах SO_2 та SO_3 атом сірки знаходиться в стані sp^2-гібридизації. Чи полярні ці молекули? Яка їх просторова будова?

59. При взаємодії SiF_4 з HF утворюється сильна кислота H_2SiF_6, яка дисоціює на іони H^+ та SiF_6^{2-}. Чи може подібним чином проходити реакція між CF_4 та HF? Вказати тип гібридизації АО сіліцію в іоні SiF_6^{2-}.

60. Чи однакова геометрична будова молекул BF_3 та NF_3?

Питання для самоконтролю:

1. Представити сучасні уявлення про будову атома: ядро, електрони, склад ядра, ізотопи. Надати характеристику квантових чисел: головного, орбітального, магнітного та спінового.

2. Проаналізувати закономірності зміни будови електронних оболонок атомів. Сформулювати принцип Паулі, правило Хунда. Визначити порядок заповнення електронами орбіта лей в багато електронних атомах. Навести приклади складання електронних формул атомів хімічних елементів.

3. Надати поняття s-, p-, d-, f-елементів. Охарактеризувати зв'язок між положенням елемента у періодичній системі та будовою його електронної оболонки.

4. Охарактризувати основні типи хімічного зв'язку. Представити основні положення сучасних теорій хімічного зв'язку. Сутність методу валентних зв'язків (ВЗ) і методу молекулярних орбіталей (МО). Пояснити в чому полягає відмінність даних методів.

5. Охарактеризувати ковалентний зв'язок, механізм його утворення. Надати поняття полярного та неполярного ковалентного зв'язку: π- та σ-зв'язок.

6. Проаналізувати валентні можливості елементів у зв'язку з будовою їх електронних оболонок.

7. Описати властивості ковалентного зв'язку (насиченість спрямованість). Охарактеризувати явище гібридизації атомних орбіталей.

8. Надати характеристику іонного зв'язку та водневого зв'язку.

9. Напишіть формули вищих оксидів елементів II періоду і вкажіть, як змінюються властивості цих сполук із збільшенням зарядів ядер атомів елементів. Відповідь підтвердити рівняннями реакцій.

10. Пояснити, що є основою утворення будь-якого хімічного зв'язку? Якими енергетичними змінами супроводиться утворення хімічного зв'язку?

Лабораторна робота ІІ

ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Мета роботи: Сформувати уявлення про основні класи неорганічних сполук, важливих для живих організмів; засвоїти основні поняття, що стосуються їх складу, структури, хімічних властивостей; набути практичних навичок у проведенні хімічних реакцій між представниками основних класів неорганічних сполук.

Прилади і матеріали:

1. Пробірки.
2. Спиртівка.
3. Хімічні реактиви.

І. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

До основних класів неорганічних сполук належать:

1. Оксиди.
2. Гідроксиді (основи, кислоти).
3. Солі.

1. Оксиди.

За хімічними властивостями солетворні оксиди поділяються на:

- основні;
- кислотні;
- амфотерні.

Основні оксиди – це сполуки металів з низьким ступенем окиснення з оксигеном, наприклад: Na_2O, CaO, BaO, FeO, Cu_2O. Характерною властивістю основних оксидів є здатність взаємодіяти з кислотами та кислотними оксидами з утворенням солей.

Кислотні оксиди – це сполуки неметалів (SO_2, SO_3, NO_2, N_2O_5, P_2O_5, CO_2, SiO_2) та металів з високим ступенем окиснення з оксигеном (Mn_2O_7, V_2O_5, CrO_3, MoO_3, WO_3). Характерна властивість кислотних оксидів – здатність взаємодіяти з лугами і основними оксидами з утворенням солей.

Амфотерні оксиди, наприклад, Al_2O_3, ZnO, SnO, SnO_2, PbO, PbO_2, MnO_2, мають подвійний характер. Вони взаємодіють з кислотами і кислотними оксидами, виявляючи властивості основних оксидів, та разом з тим, з основами і основними оксидами, виявляючи властивості кислотних оксидів.

2. Гідроксиди.

Гідроксиди, як і оксиди, бувають:

- Основні.
- Кислотні.
- Амфотерні.

Основні гідроксиди (основи) – це сполуки металів із гідроксильною групою OH^- (NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Mn(OH)_2$).

Кислотні гідроксиди (кислоти) – сполуки, які містять гідроген, здатний заміщуватися металом з утворенням солей, та кислотний залишок (HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, H_2S, HCl, HBr, HNO_2, $HMnO_4$, H_2MnO_4.

Амфотерні гідроксиди залежно від умов проявляють як властивості основних гідроксидів, реагуючи з кислотами і кислотними оксидами, так і властивості кислотних гідроксидів, реагуючи з основними оксидами та гідроксидами ($Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$.

3. Солі.

Солі – це продукти заміщення атомів гідрогену в молекулі кислоти на атоми металу або гідроксильної групи в молекулі основи на кислотний залишок.

Розрізняють солі:

- середні (нормальні);
- кислі;
- основні.

Середні солі – це продукти повного заміщення атомів гідрогену в молекулі кислоти на атоми металу чи гідроксильних груп основного гідроксиду кислотним залишком, наприклад, $CuSO_4$, $Al(NO_3)_3$.

Кислі солі – це продукти неповного заміщення атомів гідрогену в молекулі кислоти атомами металу. Кислі солі можуть бути утворені тільки багатоосновними кислотами, які були взяті у надлишку, наприклад, $Ca(HCO_3)_2$, $Cu(HSO_4)_2$, $MgHPO_4$.

Основні солі – це продукти неповного заміщення гідроксильних груп в молекулі основи кислотним залишком. Основні солі є продуктом неповної нейтралізації багатокислотної основи кислотою, наприклад, $(CuOH)_2SO_4$, MgOHCl.

Подвійні солі складаються з катіонів двох різних металів та одного й того ж аніону кислотного залишку, наприклад, $KAl(SO_4)_2$, $KMgCl_3$.

Змішані солі мають у своєму складі різні кислотні залишки, наприклад: $MgNO_3Cl$, CaClClO.

ІІ. ХІД РОБОТИ

<u>Дослід 1.</u> Одержання оксидів розкладом гідроксидів та солей.

1.1. В пробірку внесіть по 1 $см^3$ розчинів гідроксиду натрію та сульфату міді(ІІ). Спостерігайте утворення осаду гідроксиду міді(ІІ), якого він кольору?

Потім вміст пробірки обережно нагрійте. Почорніння осаду вказує на утворення оксиду міді. Складіть рівняння реакцій.

1.2. В суху пробірку помістіть 1 $см^3$ гідроксокарбонату міді та обережно підігрійте в полум'ї спиртівки. Що спостерігається? Складіть рівняння реакції.

1.3. В пробірку помістіть кілька кристалів біхромату амонію і обережно підігрійте на полум'ї спиртівки. Отвір пробірки має бути направлений в бік від себе та присутніх. Реакція супроводжується спалахом. Складіть рівняння відповідної реакції, враховуючи, що крім оксиду хрому(III), утворюються азот і вода.

Дослід 2. Амфотерні властивості гідроксиду алюмінію.

2.1. Налийте у пробірку 2–3 $см^3$ розчину солі алюмінію та додайте такий же об'єм гідроксиду амонію NH_4OH. Що спостерігається? Складіть рівняння реакції.

2.2. Вміст пробірки поділіть на дві частини. В першу з пробірок при струшуванні долийте по краплях 6н розчин HCl до повного розчинення осаду. В другу пробірку долийте 6н розчин гідроксиду натрію NaOH також до повного розчинення осаду.

2.3. Складіть рівняння реакцій. Зробіть висновки щодо властивостей гідроксиду алюмінію.

Дослід 3. Одержання середніх солей.

3.1. В пробірку з оксидом кальцію налийте 2–3 $см^3$ розбавленої хлоридної кислоти. Що спостерігається? Складіть рівняння реакції.

3.2. Налийте у пробірку 2–3 $см^3$ свіжоприготовленої вапняної води і пропустіть (з апарата Кіппа) вуглекислий газ. Опишіть явище, що спостерігається, та складіть рівняння реакції.

3.3. Налийте в пробірку 2–3 $см^3$ розчину гідроксиду барію і додайте такий же об'єм розчину карбонату натрію. Що спостерігається? Складіть рівняння реакцій.

3.4. Налийте в пробірку до 2 $см^3$ розчину хлориду барію і карбонату натрію. Що спостерігається? Складіть рівняння реакції.

Дослід 4. Одержання кислих солей.

4.1. Налийте в пробірку 3–4 $см^3$ насиченого розчину гідроксиду кальцію (вапняної води). Пропустіть у розчин вуглекислий газ із апарата Кіппа. Насичення розчину діоксидом вуглецю продовжуйте до того часу, поки весь карбонат кальцію, що випав в осад, не розчиниться з утворенням гідрокарбонату кальцію. Складіть рівняння реакцій, які відбуваються. Пробірку з розчином гідрокарбонату кальцію нагрійте до кипіння. Спостерігається утворення осаду карбонату кальцію. Складіть рівняння реакції.

4.2. Налийте в пробірку 3–4 $см^3$ насиченого розчину гідроксиду кальцію. За допомогою піпетки додайте 0,5н розчин фосфатної кислоти. Спочатку спостерігається утворення осаду середньої солі – фосфату кальцію, а потім його розчинення в надлишку фосфатної кислоти з утворенням дігідрофосфату

кальцію $Ca(H_2PO_4)_2$. Складіть рівняння реакцій.

<u>Дослід 5.</u> Одержання основних солей.

5.1. Налийте в пробірку 2–3 $см^3$ розчину хлориду кобальту(II) та додайте кілька крапель розчину гідроксиду натрію. Спостерігається утворення синього осаду гідроксохлориду кобальту. Складіть рівняння реакції. Додаванням 2н розчину хлоридної кислоти переведіть основну сіль у середню. Складіть рівняння реакції.

5.2. Налийте в пробірку 2–3 $см^3$ розчину сульфату міді(II) та додайте по краплях розчину гідроксиду натрію до утворення світло-зеленого осаду основної солі гідроксосульфату міді(II). Вміст пробірки обережно нагрійте. Що спостерігається? Складіть рівняння реакцій.

Питання для самоконтролю:

1. З яких перерахованих нижче речовин можна в одну стадію одержати гідроксид (кислоту чи основу): мідь, оксид заліза(II), оксид барію, оксид азоту(II), оксид азоту(V), оксид кремнію, сульфат міді, хлорид калію, калій, карбонат магнію?

2. Як дослідним шляхом визначити, у якій із двох пробірок знаходиться розчин кислоти, а в якій – розчин лугу?

3. Приведіть приклади реакцій розкладання, в ході яких утворюються: а) тільки прості речовини; б) проста й складна речовини; в) дві складних речовини, що не є оксидами; г) три складних речовини.

4. Яка сіль утвориться, якщо змішати однакові об’єми амоніаку і гідрогенсульфіду? Вказати її відносну молекулярну масу.

5. Яка основність кислоти H_3PO_3, якщо на нейтралізацію 0,1 моль її витрачається 0,2 моль NaOH?

6. Скільки моль $Ca(OH)_2$ треба витратити на нейтралізацію 0,3 моль нітратної кислоти?

7. Записати рівняння реакцій таких перетворень:

$$N_2 \to NH_3 \to NO \to NO_2 \to HNO_3 \to NH_4NO_3.$$

8. Записати рівняння реакцій таких перетворень:

$$Ca_3(PO_4)_2 \to P_4 \to P_4O_{10} \to HPO_3 \to H_3PO_4 \to Ca(H_2PO_4)_2.$$

9. Записати рівняння реакцій таких перетворень:

$$Zn \to ZnO \to Zn(NO_3)_2 \to Zn(OH)_2 \to Na_2ZnO_2 \to ZnCl_2.$$

10. Здійснити перетворення та вказати молярну масу речовини Г:

$$Fe_2O_3 \xrightarrow{HCl} A(m.) \xrightarrow{NaOH} Б(осад) \xrightarrow{t^o} B(m.) \xrightarrow{H_2CO_3} Г(m.)$$

$$KClO_3 \xrightarrow{t^o, MnO_2} A(г.) \xrightarrow{t^o, H_2} Б(р.) \xrightarrow{SO_3} B(р.) \xrightarrow{Zn} Г(m.)$$

Лабораторна робота ІІІ

ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Мета роботи: Засвоїти основні поняття хімічної кінетики, дослідити вплив концентрації та температури на швидкість хімічної реакції та на стан хімічної рівноваги.

Прилади і матеріали:

1. Пробірки.
2. Стакан мірний.
3. Термометр.
4. Плитка електрична.
5. Секундомір.
6. Хімічні реактиви.

І. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

1. Швидкість хімічних реакцій.

З кількісної сторони швидкість характеризують зміною концентрації реагуючих речовин за одиницю часу.

Швидкість хімічних реакція залежить від:

- природи і стану реагуючих речовин;
- концентрації речовин;
- температури і тиску;
- присутності каталізатора і т. ін.

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин визначається законом діючих мас: *швидкість хімічної реакції при сталій температурі прямо пропорційна добутку концентрації реагуючих речовин, які входять до рівняння у ступенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.*

У загальному вигляді цей закон можна представити таким чином:

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

Вплив температури на швидкість хімічної реакції.

Кількісно вплив температури на швидкість описується правилом Вант-Гоффа: *зі збільшенням температури на кожні 10 градусів швидкість більшості гомогенних реакцій збільшується в 2–4 рази:*

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

де γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції:

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

2. Хімічна рівновага.

Стан хімічної рівноваги є характерним для оборотних реакцій, тобто реакцій, які відбуваються як у прямому, так і оберненому напрямку. Межею протікання таких реакції є досягнення стану хімічної рівноваги, під час якої швидкості прямої й оберненої реакцій стають однаковими.

Для оборотної гомогенної реакції:

$$aA + bB \overset{\upsilon_1}{\leftrightarrow} cC + dD,$$
$$\upsilon_2$$

швидкість прямої та зворотної реакції відповідно до ЗДМ:

$$v_1 = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad v_2 = k_2 \cdot C_D^d \cdot C_C^c.$$

В момент рівноваги швидкості їх стануть однокивими:

$$\upsilon_1 = \upsilon_2 \,;\, k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_2 \cdot C_D^d \cdot C_C^c.$$

Співвідношення $\frac{k_1}{k_2} = K_{рівн.}$ – **константа хімічної рівноваги.**

3. Зсув рівноваги.

При зміні будь-якого термодинамічного параметру (P, V, T) рівновага порушується, тому що швидкості протилежних процесів змінюються неоднаково. Напрямок зсуву хімічної рівноваги визначається принципом Ле Шателье: *При зміні зовнішніх умов у рівноважній системі відбудеться зсув рівноваги убік тієї реакції, що протидіє зміні.*

- ***Вплив температури.*** Підвищення температури призведе до зсуву рівноваги в напрямку ендотермічної реакції, зниження – в напрямку екзотермічної реакції. У реакціях, які відбуваються без теплових ефектів, (наприклад, етерифікації) зміна температури не впливає на рівновагу.
- ***Вплив тиску.*** Збільшення тиску зміщає рівновагу газових реакцій убік процесів, що протікають з утворенням меншого числа молекул газу, зменшення – убік утворення більшого числа молекул. У процесах, що не супроводжуються зміною об’єму, тиск практично не впливає на зсув рівноваги.
- ***Вплив концентрації.*** Збільшення концентрації вихідних речовин або зменшення концентрації кінцевих продуктів (видалення їх із сфери реакції) сприяє протіканню прямої реакції і навпаки.

ІІ. ХІД РОБОТИ

Дослід 1. Вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість реакції.

У результаті реакції між сульфатною кислотою і тіосульфатом натрію утворюється сірка, яка виділяється у вигляді каламуті:

$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S_2O_3$,

$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$.

Час від початку реакції до появи перших слідів каламуті залежить від концентрації реагуючих речовин та температури.

У три пробірки налити по 5 мл 2%-го розчину сульфатної кислоти.

У три інші пробірки налити:

1) 8 мл розчину $Na_2S_2O_3$;
2) 4 мл розчину $Na_2S_2O_3$ і 4 мл H_2O;
3) 2 мл розчину $Na_2S_2O_3$ і 6 мл H_2O.

У кожну пробірку, по черзі, додати розчин сульфатної кислоти і швидко перемішати. Час появи каламуті визначити за допомогою секундоміру, який слід включати в момент зливання розчинів. Одержані результати занесіть у Таблицю 7:

Таблиця 7

№ пробірки	Об'єм, мл			Відносна концентрація $Na_2S_2O_3$	Час помутніння розчину, t, сек	Відносна швидкість реакції, $v = \frac{1}{t}$, сек$^{-1}$
	р-ну H_2SO_4	р-ну $Na_2S_2O_3$	H_2O			
1	5	8	0	3		
2	5	4	4	2		
3	5	2	6	1		

За результатами досліду побудувати графічну залежність відносної швидкості реакції від концентрації. По осі абсцис відкласти відносну концентрацію розчину $Na_2S_2O_3$; по осі ординат – відносну швидкість реакції. Зробити висновок щодо впливу концентрації речовин на швидкість реакції.

Дослід 2. Залежність швидкості реакції від температури.

Як температура впливає на швидкість реакції легко простежити також на прикладі реакції взаємодії тіосульфату натрію із сульфатною кислотою (див. Дослід 1), але в даному випадку в досліді варіюється температура. Час від початку реакції до моменту появи каламуті (осаду колоїдної сірки) пропорційний швидкості цієї реакції.

1) Налийте у три пробірки по 5 мл 2 %-ного розчину $Na_2S_2O_3$; в три інші – по 5 мл 2 %-го розчину H_2SO_4. Згрупуйте пробірки у три пари: по одній пробірці з розчином $Na_2S_2O_3$ і по одній пробірці з розчином H_2SO_4 в кожній парі.

2) Помістіть першу пару пробірок та термометр у склянку з водою при кімнатній температурі. Через 3–5 хвилин запишіть показники термометра. Злийте вміст пробірок в одну і перемішайте декілька разів скляною паличкою. Зафіксуйте час від моменту злиття розчинів до появи каламуті.

3) Помістіть пробірки з 5 мл розчину $Na_2S_2O_3$ і з 5 мл розчину H_2SO_4 у хімічний стакан з водою й нагрійте до температури на 10^o вище за кімнатну. Злийте вміст пробірок в одну, зафіксуйте час зливання та помутніння розчину.

4) Повторіть дослід за температури на 20^o вище за кімнатну.

5) Отримані дані занесіть в Таблицю 8:

Таблиця 8

№ з/п	**Об'єм розчину $Na_2S_2O_3$, мл**	**Об'єм розчину H_2SO_4, мл**	**Температура досліду**	**Час до появи осаду, сек.**	**Відносна швидкість реакції, $v = \frac{1}{t}$ сек$^{-1}$**
1	5	5	t		
2	5	5	t + 10		
3	5	5	t + 20		

За даними таблиці побудуйте графік залежності швидкості реакції від температури. На осі абсцис відкладіть значення температури, а на осі ординат – значення відносної швидкості реакції.

6) Обчисліть температурний коефіцієнт швидкості реакції за формулою:

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

Оскільки концентрація у всіх дослідах однакова, тому:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{t_1}{t_2}$$

де t_1 – час появи каламуті при температурі t;

t_2 – те ж при температурі t + 10^o.

Звідси $\gamma = \frac{t_1}{t_2}$, це легко визначається за даними досліду.

<u>Дослід 3.</u> Вплив каталізатора на швидкість реакції (розкладання гідроген пероксиду).

У три пробірки налийте по 3 мл розчину H_2O_2 і додайте одночасно: в першу – пучку MnO_2, в другу – таку ж кількість Fe_2O_3, а в третю – SiO_2. Де спостерігається розкладання гідроген пероксиду з виділенням кисню (підносять тліючу лучинку)? Чи з однаковою швидкістю протікає процес? Написати рівняння реакції. Зазначити роль MnO_2 у протіканні процесу.

<u>Дослід 4.</u> Хімічна рівновага (взаємодія амоній роданіду й ферум(III) хлориду.

Класичним прикладом оборотної реакції є взаємодія між $FeCl_3$ і NH_4CNS:

$$FeCl_3 + 3NH_4CNS = Fe(CNS)_3 + 3NH_4Cl.$$

У результаті реакції утворюється ферум(III) роданід, який забарвлює розчин у червоний колір. Інтенсивність забарвлення розчину залежить від концентрації солі, що утворилася. Зсув рівноваги легко спостерігати за зміною інтенсивності забарвлення розчину. Оскільки реакція оборотна, при зсуві рівноваги вліво інтенсивність забарвлення слабшає. До зсуву рівноваги в ту або іншу сторону може призвести додаванням до реакційної суміші або вихідних речовин, або продуктів реакції (принцип Ле Шательє).

В хімічний стакан налийте 20 мл води й додайте по 1–2 краплі насичених розчинів $FeCl_3$ і NH_4CNS. Зверніть увагу на зміну забарвлення розчину. Забарвлений у червоний колір розчин розлийте порівну в чотири пробірки. Напишіть рівняння реакції (реакція оборотна) та вираз константи рівноваги.

У першу пробірку додайте кілька крапель концентрованого розчину $FeCl_3$, у другу – кілька крапель концентрованого розчину NH_4CNS, а в третю насипте кілька кристалів калію хлориду або амонію хлориду і струсіть пробірку, щоб прискорити розчинення солі. Четверту пробірку залишіть контрольною. Порівняйте забарвлення розчину в контрольній пробірці й зробіть відповідні висновки, виходячи з принципу Ле Шательє. Користуючись виразом константи хімічної рівноваги для цієї реакції, зробити висновок про зсув хімічної рівноваги.

Питання для самоконтролю:

1. Швидкість деякої реакції збільшується у 5,6 рази при підвищенні температури реакційної суміші на 20 °С. Як зміниться швидкість реакції при зниженні температури від 55 до 15 °С?

2. Яка кількість гідроген йодиду утвориться з 1 моль I_2 і 2 моль H_2, якщо константа рівноваги реакції $H_2 + I_2 = 2HI$ дорівнює 50?

3. Як зміняться при збільшенні об’єму системи швидкості прямих і зворотних реакцій? В якому напрямку відбудеться зсув рівноваги?

а) $2NO_2(г) \leftrightarrow 2NO(г) + O_2(г)$; б) $CO_2(г) + Cl_2(г) \leftrightarrow COCl_2(г)$;

в) $FeO(кр) + CO(г) \leftrightarrow Fe(кр) + CO_2(г)$.

4. Розрахуйте, як зміниться швидкість прямої й оберненої реакцій, що протікають за рівнянням: $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, якщо збільшити тиск у два рази. Чи усунеться при цьому рівновага? Відповідь дайте на підставі розрахунку.

5. Охарактеризуйте стан хімічної рівноваги? Напишіть вирази для констант рівноваги реакцій:

$2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$, $FeO + CO \leftrightarrow Fe + CO_2$.

6. Застосовуючи принцип Ле Шательє, зазначте, як впливає зміна тиску і температури на зсув хімічної рівноваги, що установились у газовій суміші. В який бік відбудеться зсув рівноваги реакцій:

$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 + 22$ кДж/моль, $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO - 43{,}2$ кДж/моль

при підвищенні тиску, температури?

7.Чому зміна тиску зміщає рівновагу реакції $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$ і не зміщає рівновагу реакції $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$. Доведіть це розрахунком зміни швидкостей прямих і обернених реакцій при збільшенні тиску в 2 рази.

8. В скільки разів зміниться швидкість реакції утворення амоніаку:

$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, якщо концентрацію гідрогену збільшити в три рази?

9. Напишіть математичні вирази для швидкостей реакцій:

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$, $2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$.

10. В скільки разів зросте швидкість реакції при підвищенні температури з 10 °С до 100 °С, якщо при нагріванні на кожні 10 швидкість подвоюється?

Лабораторна робота IV

ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ

Мета роботи: Сформувати уявлення про основні закономірності перебігу окисно-відновних реакцій; набути практичних навичок у складанні рівнянь реакцій за методом електронного та електронно-іонного балансу.

Прилади і матеріали:

1. Спиртівка.
2. Пробірки.
3. Піпетки мірні.
4. Скіпки.
5. Хімічні реактиви.

І. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

Окисно-відновними називають реакції, які супроводжуються переходом електронів від одних молекул або іонів до інших, внаслідок чого змінюється ступінь окиснення елементів.

Типи окисно-відновних реакцій. Розрізняють три основних типи окисно-відновних реакцій:

- міжмолекулярний;

- внутрішньомолекулярний;
- диспропорціонування (дисмутації або самоокиснення-самовідновлення).

Міжмолекулярними називають окисно-відновні реакції, в яких елементи, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу різних молекул:

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Внутрішньомолекулярними є реакції, в яких окисник і відновник входять до складу однієї сполуки:

$$2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2.$$

Реакціями диспропорціонування *(дисмутації)* називають окисно-відновні реакції, внаслідок яких одночасно збільшується і зменшується ступінь окиснення одного елемента:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2.$$

Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій найчастіше використовують два основні методи:

- метод електронного балансу;
- метод іонно-електронного балансу.

Останній метод називають ще методом напівреакцій. Назви обох методів указують на те, що вони базуються на дотриманні електронного балансу, тільки кількість відданих та приєднаних електронів визначається різними способами.

Метод електронного балансу. Цей метод придатний для складання рівнянь будь-яких окисно-відновних реакцій у будь-якому середовищі, якщо відомі всі продукти, тобто повна схема реакції. Але найчастіше його використовують для визначення коефіцієнтів у рівняннях реакцій, які відбуваються у безводному або неводному середовищі. Кількість відданих та приєднаних електронів за цим методом визначається на підставі зміни ступенів окиснення елементів, що входять до складу вихідних речовин.

Метод іонно-електронного балансу (напівреакцій). Цей метод придатний для складання рівнянь окисно-відновних реакцій тільки у водних розчинах. Напівреакція – це окремо взятий процес окиснення або відновлення. Окисно-відновна реакція складається з двох напівреакцій. Метод напівреакцій має такі переваги:

- при складанні рівняння реакції можна обійтися без обчислення ступенів окиснення атомів, тобто умовних зарядів, які не завжди відповідають реальним;
- у рівняннях напівреакцій фігурують реальні частинки, які дійсно знаходяться в розчині, з їхніми дійсними зарядами;

- не потрібна повна схема реакції, тому що побічні продукти реакції визначаються в процесі складання рівняння реакції;
- не треба знати, чи бере вода безпосередню участь у реакції. Визначення кількості відданих та приєднаних електронів в методі іонно-електронного балансу базується на дотриманні балансу сумарних зарядів в лівій і правій частинах рівняння напівреакції.

ІІ. ХІД РОБОТИ

Дослід 1. Окислювальні властивості калій дихромату.

У дві пробірки внести по 2–3 краплі розчину калій дихромату, додати по 3–4 краплі розчину сульфатної кислоти. У першу пробірку додати щіпку натрію сульфіту, у другу – декілька кристалів натрію нітриту. Відмітити зміну кольору розчинів. Скласти рівняння реакцій та схему електронного балансу до кожної реакції.

Дослід 2. Вплив середовища на окисно-відновні процеси.

У три пробірки помістити по 3–4 краплі розчину $KMnO_4$. У першу додати 1 краплю розчину H_2SO_4, у другу 3–4 краплі дистильованої води, в третю – 2–3 краплі розчину NaOH. Чи змінився при цьому колір розчину $KMnO_4$?

В кожну пробірку додати щіпку порошку натрію сульфіту. Що відбувається? Скласти рівняння реакцій та схему електронного балансу до кожної реакції.

Дослід 3. Окисно-відновні реакції диспропорціонування.

У пробірку внести 5–6 крапель 10 % розчину H_2O_2 і закрити корком або ватним тампоном. За допомогою тліючої скіпки показати, що гідроген пероксид в цих умовах не розкладається.

Внести в пробірку декілька кристалів оксиду марганцю(IV) (MnO_2, каталізатор реакції розкладу гідроген пероксиду). Знову внести в пробірку тліючу скіпку. Чому скіпка спалахнула?

Скласти рівняння реакцій та схему електронного балансу до кожної реакції. Вказати окисник і відновник в даному процесі.

Дослід 4. Окислювальні властивості галогенів.

Налити в пробірку 4–5 крапель розчину натрію сульфіду і додати 3–4 краплі йодної води (водний розчин йоду). Чому знебарвився розчин йоду та випав осад сірки? Скласти рівняння реакцій та схему електронного балансу до кожної реакції.

Питання для самоконтролю:

1. Вказати типові окисники та продукти їх відновлення: $KMnO_4$, H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, $H_2SO_{4(конц)}$, HNO_3, Fe^{3+}, оксиген, галогени. Вказати типові відновники та продукти їх окиснення: $SnCl_2$, HNO_2, H_2SO_3, метали, гідроген.

2. Проаналізувати фактори, що впливають на перебіг окисно-відновних реакцій.

3. Складіть схему електронного балансу, розставте коефіцієнти, вкажіть процеси окислення та відновлення:

$$KNO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow KNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

4. Закінчіть рівняння реакцій, де необхідно вкажіть умови їх проведення (нагрівання, тиск, каталізатор):

$CaH_2 + H_2O \rightarrow$……

$KHCO_3 + KOH \rightarrow$……

$Ca_3PO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$….

5. Визначити окисник та відновник в реакції, скласти відповідні напівреакції: $Cu + HNO_3 = NO + ...$

6. Визначте ступені окиснення елементів у наступних сполуках: NH_4NO_2; $Na_2Cr_2O_7$; Fe_3O_4; Na_2O_2; $Ca_3(PO_4)_2$; H_3PO_3; K_2MnO_4; Cu_2O; N_2O_4; CaC_2; $KA1(SO_4)_2$; SiC; $KClO_4$; $Na_4P_2O_7$; Mg_2Si; $Ca(Ocl)_2$; $Ba(NO_2)_2$; $FeNH_4(SO_4)_3$.

7. Серед перерахованих нижче реакцій знайдіть окисно-відновні. Вкажіть для кожної з них окисник і відновник, розставте коефіцієнти:

а) $Cu + Na_2B_4O_7 \rightarrow Cu(BO_2)_2 + NaO_2$;

б) $CuSO_4 + KJ \rightarrow CuJ +$…;

в) $Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 +$…;

г) $Cu_2S + O_2 \rightarrow Cu_2O +$…;

д) $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 +$…;

е) $Cu_2O + HCl \rightarrow CuCl +$ …;

ж) $(CuOH)_2CO_3 \rightarrow CuO +$…

8. Визначите, яке речовина вступила в реакцію:

$? + H_2SO_{4(конц)} + 18HNO_{3(конц)} \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 18NO_2\uparrow + xH_2O.$

Складіть схему електронного балансу і напишіть рівняння в повному вигляді.

9. Приведіть по два приклади реакцій, що ілюструють перетворення:

а) $Fe^0 \rightarrow Fe^{+2}$; б) $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$; в) $Fe^0 \rightarrow Fe^{+3}$; г) $Fe^{+2} \rightarrow Fe^0$; д) $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$.

10. Приведіть три варіанти переходу Сульфат заліза(II) → ? → Бромід заліза(III), якщо: а) обидві реакції окисно-відновні; б) окисно-відновна тільки перша реакція; в) окисно-відновна тільки друга реакція.

Лабораторна робота V

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Мета роботи: Сформувати уявлення про будову комплексних сполук та набути навички синтезу типових комплексних та подвійних солей.

Прилади і матеріали:

1. Спиртівка.
2. Пробірки.
3. Піпетки мірні.
4. Скіпки.
5. Хімічні реактиви.

І. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

Молекулярні сполуки, які утворені комплексним іоном, здатні до існування як в розчині так і в кристалах, їх називають **комплексними. Комплексні сполуки** (або **координаційні**) одержують за допомогою реакцій приєднання, заміщення, обміну та окисно-відновних реакцій.

Одержання комплексних сполук:

Тип реакції	Приклад
Реакції приєднання	$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$
Реакції заміщення	$[Cu(H_2O)_4]SO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$
Реакції обміну	$2ZnCI_2 + K_4[Fe(CN)_6] = Zn_2[Fe(CN)_6] + 4KCl$
Окисно-відновні реакції	$2Al + 6KOH + 6H_2O = 2K_3[Al(OH)_6] + 3H_2\uparrow$

Комплексні сполуки – це стійкі хімічні сполуки, в вузлах кристалічної гратки яких знаходяться складні частинки, що містять центральний атом – комплексоутворювач і молекули або іони – ліганди. Центральний атом (іон) разом з лігандами утворюють внутрішню координаційну сферу. При зображенні у вигляді формул її обмежують квадратними дужками. Кількість σ-зв'язків, які утворюють ліганди з центральним атомом, називається координаційним числом. За межею комплексного іону розміщують іони зовнішньої координаційної сфери. Іонами зовнішньої сфери найчастіше є іони лужних і лужно–земельних металів. У деяких випадках зовнішня координаційна сфера відсутня, наприклад $[Fe^{3+}(NH_3)_2Cl_4]$. Комплексоутворювачем можуть бути ті хімічні елементи, які мають вільні орбіталі.

Найтиповішими комплексоутворювачами є:

- атоми та іони d-елементів: Ni, Fe^{3+}, Ag^+, Au^+, Cu^+, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+};
- катіони s- і p-елементів: Be^{2+}, Al^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Pb^{2+};
- атоми неметалів у деяких ступенях окиснення: Si, B, P, N.

Характеристикою комплексоутворювача є координаційне число, яке залежить від розміру і заряду комплексоутворювача. Згідно емпіричного правила Вернера координаційне число центрального атома часто в 2 рази більше, ніж абсолютне значення його ступеня окиснення.

Лігандами можуть бути нейтральні молекули або аніони. Необхідною вимогою до лігандів є наявність неподіленої пари електронів. Характеристикою лігандів є їх координаційна ємність, або **дентатність**, що визначається числом зв'язків, з допомогою яких ліганди зв'язані з центральним атомом. Ліганди бувають монодентатними та полідентатними.

ІІ. ХІД РОБОТИ

Дослід 1. Одержання аміачних комплексів купруму та ніколу.

У дві окремі пробірки взяти по 4–5 крапель розчину наявних солей купруму(ІІ) та ніколу і додати в кожну по краплям розчин амоніаку до утворення осадів основних солей. Далі додати надлишок амоніаку до повного розчинення осадів, що відбувається внаслідок утворення комплексних сполук. Порівняти забарвлення вихідних та одержаних розчинів. Наявність яких іонів обумовлює забарвлення розчинів? Скласти молекулярні та іонні рівняння утворення основних солей та їх розчинення у надлишку амоніаку. Назвати одержані комплексні сполуки.

Дослід 2. Одержання хелатного комплексу купруму.

В пробірку насипати 3–4 крихти купрум(ІІ) оксиду, додати 4–6 крапель розчину амінооцтової кислоти (гліцину) та нагріти на полум'ї. Дати пробірці охолонути. Відмітьте колір розчину. До прозорого розчину над осадом оксиду, що не прореагував, додати кілька крапель лугу. Чи випадає осад купрум(ІІ) гідроксиду? Чому? Скласти рівняння реакції та структурну формулу комплексу купруму(ІІ) з амінооцтовою кислотою.

Дослід 3. Різниця між подвійними та комплексними солями.

У три різних пробірки налити по 5 крапель $FeCl_3$, $NH_4Fe(SO_4)_2$, $K_3[Fe(CN)_6]$ і в кожну з них додати по 2–3 краплі розчину лугу. В яких пробірках спостерігається утворення осаду ферум(ІІІ) гідроксиду? На підставі спостережень скласти рівняння електролітичної дисоціації всіх трьох сполук. Написати рівняння утворення ферум(ІІІ) гідроксиду в молекулярному та іонному вигляді.

Дослід 4. Комплексні сполуки в реакціях обміну.

– До 4–5 крапель розчину ферум(ІІ) сульфату додати 2–3 краплі розчину калій гексаціаноферату(ІІІ). Що спостерігається? Скласти молекулярне та іонне рівняння реакції.

– До 4–5 крапель розчину купрум сульфату додати 2–3 краплі розчину

калій гексаціаноферрату(II). Що спостерігається? Скласти молекулярне та іонне рівняння реакції.

Питання для самоконтролю:

1. Охарактеризувати хімічний зв'язок в молекулах комплексних сполук за методом валентних зв'язків.

2. Проаналізувати стан комплексних сполук у розчини, навести розрахунки константи нестійкості комплексного іону.

3. Визначити заряд комплексного іону, координаційне число і ступінь окислення комплексоутворювача в сполуках: $K_3[Cr(CN)_6]$; $Na[Ag(NO_2)_2]$; $K_2[MoF_8]$; $[Co(H_2O)_2(NH_3)_3Cl]Cl_2$.

4. Складіть координаційні формули та напишіть рівняння дисоціації комплексних сполук $CoBr_3 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$, $CoCl_3 \cdot 4NH_3$, $CoCl_3 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$, $Co(CN)_3 \cdot 3KCN$ у водних розчинах. Координаційне число Co^{3+} дорівнює 6.

5. Визначте заряд (х) наступних комплексних іонів: а) $[Pd(NH_3)_2(H_2O)Cl]^x$, б) $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]^x$, в) $[PtCl(OH)_3]^x$, г) $[Au(CN)_2Br_2]^x$. Ступені окислення комплексоутворювачів: а) +2, б) +3, в) +4, г) +3. Напишіть формули сполук, що містять представлені комплексні іони.

6. Наведіть по два приклади катіонних, аніонних та нейтральних комплексів. Вкажіть, чому дорівнюють ступені окислення і координаційне число комплексоутворювачів в кожній сполуці.

7. Наведить вираз константи нестійкості комплексного іону на прикладі $[Cr(OH)_2H_2O(NH_3)_3]Br$.

8. Напишіть вирази для констант нестійкості для іонів: $[CuCl_2]^-$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

9. Обчисліть ступінь окиснення іонів-комплексоутворювачів, заряд комплексних іонів. Напишіть рівняння електролітичної дисоціації. Назвіть комплексні сполуки: $[Pd(H_2O)(NH_3)_2Cl]Cr$; $Na_3[IrCl_2(NO_2)_4]$; $K_2[PtBr(NO_2)_5]$; $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$.

10. Розчини солей кадмію утворюють з лугами осад $Cd(OH)_2$, а з гідроген сульфідом – осад CdS. Чим можна пояснити, що розчин тетраціанокадмату(II) калію $K_2[Cd(CN)_4]$ утворює осад з гідроген сульфідом і не дає осаду з лугом?

Лабораторна робота VI

ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Мета роботи: Сформувати уявлення про гідроліз солей; набути практичних навичок у проведенні реакцій гідролізу та визначення pH середовища.

Прилади і матеріали:

1. Пробірки.
2. Спиртівка.
3. Мірний циліндр.
4. Лійка.
5. Хімічні реактиви.
6. Лакмусовий папір.
7. Фільтрувальний папір.

I. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

Гідроліз є результатом *поляризаційної взаємодії іонів* з їх гідратною оболонкою. Чим сильнішою є *поляризаційна дія іонів* і чим більшою є їх *поляризованість*, тим глибше відбувається гідроліз. Сильну поляризуючу дію здатні чинити невеликі за розмірами багатозарядні іони, як правило, це катіони слабких основ. А сильною поляризованістю характеризуються великі за розмірами аніони – кислотні залишки слабких кислот.

В результаті гідролізу зміщується рівновага електролітичної дисоціації води, що призводить до зміни pH середовища, яке можна визначити за допомогою індикаторів, pH-метрів (pH-тестерів).

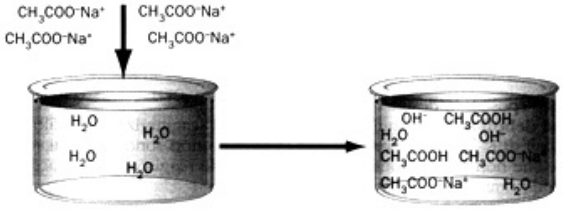




Наприклад, в результаті розчинення ацетату натрію середовище стає лужним завдяки наступним процесам:

$$CH_3COONa \leftrightarrows Na^+ + CH_3COO^-$$

$$CH_3COO^- + HOH \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-$$



Зміна показника pH під час розчинення солі у воді є основною ознакою гідролізу.

ІІ. ХІД РОБОТИ

<u>Дослід 1.</u> Визначення середовища розчинів різних солей.

На смужку універсального індикаторного паперу нанести по одній краплі розчинів KCl, $Al_2(SO_4)_3$, Na_3PO_4, KNO_3, Na_2CO_3. Паралельно виконати визначення pH за допомогою pH-тестера. У якому випадку відбувається гідроліз? Визначені значення pH розчинів і результати досліду оформити у вигляді Таблиці 9.

Таблиця 9

Середовище розчинів різних солей

№	Формула солі	Колір індикатора	pH	Середовище	Рівняння гідролізу в молекулярному та іонному вигляді
1	KCl				
2	$Al(SO_4)_3$				
3	Na_3PO_4				
4	KNO_3				
5	Na_2CO_3				

<u>Дослід 2.</u> Визначення гідролізу солей за реакцією їх розчинів.

У пробірку наливають 1–2 мл розчину алюмінію хлориду. За допомогою скляної палички змочують цим розчином червоний і синій лакмусові папірці. За зміною їх забарвлення роблять висновок про гідроліз. Визначають pH розчинів солей за допомогою pH-тестера. Аналогічно проводять досліди з розчинами таких солей: натрію хлориду, цинку хлориду, натрію карбонату, натрію гідрогенокарбонату, натрію ацетату. Записують реакції гідролізу всіх досліджуваних солей в молекулярному та іонному вигляді.

Для яких солей не можна встановити їх гідроліз за реакцією розчину?

<u>Дослід 3.</u> Вивчення впливу температури на гідроліз солей.

1. У пробірку на 1/3 її об'єму налити розчин ферум(III) хлориду і прокип'ятити його декілька хвилин на спиртівці. Що спостерігається? Чому розчин внаслідок кип'ятіння стає каламутним?

Описати спостереження, записати рівняння гідролізу в молекулярному та іонному вигляді за усіма ступенями, маючи на увазі, що другий і третій ступінь гідролізу можливі за нагрівання.

2. У пробірку наливають до половини об'єму дистильованої води і додають 1–2 краплі фенолфталеїну. Нагрівають воду до кипіння й поступово вносять по одному кристалику натрію ацетату до появи рожевого забарвлення розчину. Отриманий розчин охолоджують водою і спостерігають знебарвлення розчину; рожеве забарвлення з'являється знову при підігріванні розчину. Чим це пояснити?

<u>Дослід 4.</u> Взаємне посилення гідролізу двох солей.

До 5–6 крапель розчину алюміній сульфату додати такий же об'єм розчину натрій карбонату. Наслідком взаємодії даних речовин відбувається утворення осаду алюміній гідроксиду й виділення бульбашок вуглекислого газу. Записати спостереження. Скласти рівняння реакцій в молекулярному та іонному вигляді і пояснити, чому в реакціях утворюються не алюмінію карбонат (у першій пробірці) і не алюмінію сульфід (у другій пробірці), а алюміній гідроксид (у обох пробірках). Навести ще два–три приклади взаємного посилення гідролізу двох солей. Записати рівняння реакцій.

Питання самоконтролю:

1. Укажіть, які з нижчеперелічених сполук піддаються гідролізу: кальцій бромід, кальцій гідрид, кальцій нітрат, кальцій нітрит, кальцій сульфід, кальцій сульфіт, кальцій карбід, кальцій карбонат, кальцій хлорид, кальцій гіпохлорит, кальцій фосфат, кальцій фосфід. Напишіть рівняння реакцій (для іонного гідролізу в іонному вигляді, для ковалентного – в молекулярному вигляді).

2. Розчин калій карбонату розділили на дві частини. До однієї з них додали невелику масу натрій гідрокарбонату; іншу нагріли. Як зміниться повнота протікання реакції гідролізу в кожнім випадку?

3. Чи можна вважати, що нейтральне середовище солі свідчить про відсутність гідролізу? Відповідь обґрунтуйте.

4. Яку реакцію середовища (слабкокислу, слабколужну, близьку до нейтральної) повинні мати розчини таких солей амонію: NH_4CN, CH_3COONH_4, NH_4NO_2, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_3PO_4$? Відповідь аргументуйте.

5. Скласти іонні рівняння гідролізу Na_2CO_3 за ступенями. За яким ступенем ступінь гідролізу найбільший? Відповідь мотивуйте.

6. Яка реакція середовища солей: KI, $AlCl_3$, K_2S, $ZnSO_4$, NaCN, $NaNO_2$. Написати відповідні іонні рівняння реакцій.

7. До розчину $FeCl_3$ добавили: а) HCl; б) NaOH; в) $ZnCl_2$; г) Na_2CO_3; д) Zn; е) H_2O. В яких випадках гідроліз ферум (III) хлориду посилиться? Складіть молекулярні та іонно-молекулярні рівняння відповідних реакцій.

8. Яке забарвлення матиме фенолфталеїн у розчині натрію ацетату? Чому забарвлення при нагріванні стає інтенсивнішим, а при охолодженні – менш інтенсивним. Складіть молекулярне та іонно-молекулярне рівняння відповідної реакції.

9. Які з пар солей у водних розчинах взаємно посилюють гідроліз одна одної: а) $AlCl_3$ та Na_2S; б) $CrCl_3$ та Na_2CO_3; в) $Fe_2(SO_4)_3$ та $ZnCl_2$; г) $Cr(NO_3)_3$ та $MgCl_2$; д) $FeCl_3$ та Na_2SO_3? Складіть молекулярні та іонно-молекулярні рівняння відповідних реакцій.

10. До розчинів Na_2SO_4, $CrCl_3$, $MgCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_3$ добавили розчин соди Na_2CO_3. В яких випадках спостерігається виділення CO_2? Чому? Складіть молекулярні та іонно-молекулярні рівняння відповідних реакцій.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Тема І. БУДОВА АТОМА

1. Атом елементу має порядковий номер 13 і масове число 27. Кількість валентних електронів у нього дорівнює:

а) 5; б) 4; в) 3; г) 2.

2. Яка частинка має більшу кількість протонів, чим електронів:

а) атом натрію; б) атом сульфуру; в) сульфід-іон; г) іон натрію.

3. Електронну конфігурацію інертного газу має:

а) Te^{2-}; б) Ga^{+}; в) Fe^{2+}; г) Cr^{3+}.

4. Максимальна кількість електронів, що можуть бути розташовані на *2p*-підрівні дорівнює:

а) 1; б) 2; в) 6; г) 8.

5. Яка максимальна кількість електронів може бути розташована на *3s*-орбіталі:

а) 1; б) 2; в) 6; г) 8.

6. На 3d-підрівні може максимально знаходитись:

а) 2 е; б) 6 е; в) 10 е; г) 18 е.

7. Атом якого елементу має електронну конфігурацію: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$:

а) K; б) Ca; в) Ba; г) Na.

8. Скільки неспарених електронів має іон Co^{3+}:

а) 3; б) 4; в) 5; г) 6.

9. В якому з наведених рядів частинки розташовані в порядку зростання радіусу їх іонів:

а) $Mg^{2+} – Cl^{-} – K^{+} – Ca^{2+}$; б) $Mg^{2+} – Ca^{2+} – K^{+} – Cl^{-}$;

в) $K^{+} – Ca^{2+} – Cl^{-} – Mg^{2+}$; г) $Ca^{2+} – K^{+} – Cl^{-} – Mg^{2+}$.

10. Спорідненість до електрону це:

а) енергія, що необхідна для відриву електрону від незбудженого атому;

б) здатність атома даного елементу відтягувати на себе електронну густину;

в) перехід електрону на більш високий енергетичний рівень;

г) виділення енергії внаслідок приєднання електрону до атому або іону.

11. Згідно з принципом найменшої енергії, електрони насамперед займають орбіталі з нижчими рівнями енергії. Визначте енергетичний підрівень з найменшим рівнем енергії:

а) 4s; б) 4f; в) 3p; г) 3d.

12. Спільним у будові атомів хімічних елементів головної підгрупи однієї групи періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва є:

а) заряд ядра;

б) відносна атомна маса;

в) кількість електронів на зовнішньому електронному шарі;

г) кількість електронних шарів.

13. Електронна конфігурація іона Zn^{2+} відповідає формулі:

а) $1s^2 2s^2 2p^4$; б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$;

в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$.

14. Орбітальне квантове число характеризує:

а) орієнтацію електронної хмари у просторі;

б) форму електронної хмари;

в) розміри електронної хмари;

г) енергію електрону на даному енергетичному рівні.

15. Атом якого елементу в незбудженому стані має електронну конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$:

а) P; б) As; в) Si; г) Ge.

16. Який з елементів має найбільше значення потенціалу іонізації:

а) $_3$Li; б) $_9$F; в) $_{26}$Fe; г) $_{53}$I.

17. Хімічні елементи розташовані в порядку зростання електронегативності у ряді:

а) Si, P, Se, Br, Cl, O; б) Si, P, Br, Se, Cl, O;

в) P, Si, Br, Se, Cl, O; г) Se, Si, P, Br, Cl, O.

18. Перетворення ізотопів $^{41}_{20}Ca \rightarrow {}^{41}_{19}K$ можна віднести до:

а) α–розпаду; б) β–розпаду;

в) електронного захвату; г) випромінювання протону.

19. Заповнення електронами енергетичних підрівнів здійснюється у відповідності з правилом Гунда, яке зазначає, що:

а) в межах підрівня, електрони розташовуються по атомних орбіталях таким чином, щоб їх сумарний спін був максимальний;

б) в межах підрівня, електрони розташовуються по атомних орбіталях

таким чином, щоб їх енергія була мінімальною;

в) в межах підрівня, електрони розташовуються по атомних орбіталях таким чином, щоб кожна атомна орбіталь була заповнена лише двома електронами;

г) в межах підрівня, електрони розташовуються по атомних орбіталях таким чином, щоб їх спини були антипаралельні.

20. Масове число і заряд ядра позначають як A і Z. Поняттю «ізотоп» відповідає таке визначення:

а) це сукупність атомів, ядра яких мають однакові A і різні Z;

б) це сукупність атомів, ядра яких мають різні A і однакові Z;

в) це сукупність атомів, ядра яких мають однакові A і однакові A-Z;

г) це сукупність атомів, ядра яких мають різні A і однакові A-Z.

Тема ІІ. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

1. Здатність елемента утворювати певне число хімічних зв'язків у сполуці – це:

а) гібридизація; б) поляризація; в) валентність; г) електронегативність.

2. Спільна електронна пара характерна для утворення хімічного зв'язку:

а) іонного; б) металічного; в) ковалентного; г) донорно-акцепторного.

3. Іонний тип хімічного зв'язку утворюється внаслідок:

а) електростатичної взаємодії протилежно заряджених іонів;

б) електростатичної взаємодії однойменно заряджених іонів;

в) передавання пари електронів донора на вільну орбіталь акцептора;

г) утворення спільної електронної пари.

4. Утворення ковалентного полярного зв'язку супроводжується:

а) зміщенням електронної густини спільної електронної пари в бік більш електронегативного елемента;

б) делокалізацією електронної густини;

в) рівномірним розподілом електронної густини між атомами;

г) передавання пари електронів донора на вільну орбіталь акцептора.

5. Електронегативність елемента – це:

а) здатність атома елемента приєднувати електрони;

б) здатність атома елемента випромінювати α-частинки;

в) здатність атома елемента відтягувати до себе електронну густину;

г) заряд ядра атома.

6. Ненасиченість і відсутність спрямованості характерні для типу хімічного зв'язку:

а) ковалентного; б) металічного; в) іонного; г) водневого.

7. Сполуки з іонним типом зв'язку розташовані у рядку під літерою:

а) H_2O, NaF, $BeC1_2$, H_2; б) O_2, N_2, NaC1, HC1;

в) NaC1, $CaC1_2$, KC1, K_2S; г) NaCI, $CaC1_2$, N_2, CO_2.

8. Сполуки з ковалентним полярним типом зв'язку перелічені у рядку під літерою:

а) O_2, HC1, $BeC1_2$, HI; б) NH_3, PH_3, HC1, NO_2;

в) NaCI, $CaC1_2$, N_2, CO_2; г) O_2, N_2, NaC1, HC1.

9. За донорно-акцепторним механізмом утворюється частинка з ковалентним типом зв'язку:

а) H_3O^+; б) HCO_3^-; в) $H_2PO_4^-$; г) CO_3^{2-}.

10. Сполукою, в якій існують σ- і π-зв'язки, є:

а) H_2; б) O_2; в) $C1_2$; г) F_2.

11. Максимальне число ковалентних зв'язків, які може утворити атом Карбону у збудженому стані:

а) 2; б) 3; в) 1; г) 4.

12.Молекула, що містить $\sigma_{s\text{-}s}$-зв'язок – це:

а) H_2; б) HC1; в) $C1_2$; г) H_2S.

13. В якій з бінарних сполук – Li_2S, B_2S_3, H_2S та CS_2 – хімічний зв'язок характеризується найбільшим ступенем полярності?

а) Li_2S; б) B_2S_3; в) CS_2; г) H_2S.

14. До якого типу відноситься зв'язок у бінарній сполуці, що складається з атомів, які мають електронні формули [He] $2s^22p^2$ та [He] $2s^1$?

а) [He] $2s^22p^2$ – C; [He] $2s^1$ – Li, ковалентний полярний зв'язок;

б) [He] $2s^22p^2$ – C; [He] $2s^{1-}$ – Na, ковалентний полярний зв'язок;

в) [He] $2s^22p^2$ – C; [He] $2s^{1-}$ – Li, іонний зв'язок;

г) [He] $2s^22p^2$ – C; [He] $2s^{1-}$ – K^+, ковалентний неполярний зв'язок.

15. За якої умови виникає металічний зв'язок між атомами?

а) електронна хмара, утворена спільною парою електронів, розподіляється в просторі симетрично відносно ядер обох атомів;

б) електронна хмара, зміщена в бік атома з більшою відносною електронегативністю;

в) під час зближення атомів валентні орбіталі сусідніх атомів перекриваються, внаслідок чого електрони вільно переміщуються з однієї

орбіталі на іншу, здійснюючи зв’язок між усіма атомами;

г) електронна хмара, зміщена в бік атома з меншою відносною електронегативністю.

16. Який зв’язок переважає між атомами таких пар елементів:

1) Al і Co; 2) Li і H; 3) B і S ?

а) Al і Co – переважно металічний зв’язок; Li і H – переважно іонний зв’язок; B і S – переважно ковалентний зв’язок;

б) Al і Co – переважно іонний зв’язок; Li і H – переважно ковалентний зв’язок; B і S – переважно ковалентний зв’язок;

в) Al і Co – переважно іонний зв’язок; Li і H – переважно металічний зв’язок; B і S – переважно ковалентний зв’язок;

г) Al і Co – переважно металічний зв’язок; Li і H – переважно металічний зв’язок; B і S – переважно ковалентний зв’язок.

17. У якої з простих речовин – сірки чи селену – зв’язок між атомами сильніший і чому?

а) у сірки зв’язок між атомами сильніший через те, що їхній радіус менший;

б) у селену зв’язок між атомами сильніший через те, що вони мають менший радіус;

в) у сірки зв’язок між атомами сильніший, бо вони мають більший радіус;

г) у обох речовин зв’язок між атомами однакової сили.

18. Внаслідок приєднання електрону до атома утворюється частинка:

а) катіон; б) аніон;

в) збуджений атом; г) радикал.

19. Яку з періодичних властивостей елементів можна використовувати для визначення іонного типу хімічного зв’язку?

а) величини атомних та іонних радіусів; б) електронегативність;

в) енергію іонізації; г) спорідненість до електрону.

20. За якої умови виникає ковалентний неполярний зв’язок між атомами?

а) електронна хмара, утворена спільною парою електронів, розподіляється в просторі симетрично відносно ядер обох атомів;

б) електронна хмара, зміщена в бік атома з більшою відносною електронегативністю;

в) під час зближення атомів валентні орбіталі сусідніх атомів перекриваються, унаслідок чого електрони вільно переміщуються з однієї орбіталі на іншу, здійснюючи зв’язок між усіма атомами;

г) електронна хмара, зміщена в бік атома з меншою відносною електронегативністю.

Тема ІІІ. КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

1. Виберіть речовину, з якою реагує калій гідроксид:
а) алюміній(III) хлорид; б) натрій гідроксид;
в) ферум(II) оксид; г) магній(II) оксид.

2. Виберіть твердження щодо гідроксиду двохвалентного металу, що має відносну молекулярну масу 74:
а) добре розчиняється у воді; б) містить елемент Магній;
в) може бути отриманий при дії на крейду хлоридної кислоти;
г) містить елемент Кальцій.

3. Виберіть твердження щодо нітрату одновалентного металу, що має молярну масу 170 г/моль:
а) не розкладається при нагріванні;
б) при взаємодії з калій хлоридом утворює нерозчинний у кислотах осад;
в) містить Натрій; г) окислюється на повітрі.

4. Виберіть твердження щодо визначення основності кислот:
а) визначається кількістю атомів Гідрогену в молекулі кислоти, здатних заміщуватися на атоми металу;
б) визначається кількістю речовини кислоти;
в) визначається кількістю кислотних залишків у молекулах;
г) визначається кількістю атомів Оксигену в молекулах.

5. Виберіть твердження щодо реакції кальцій оксиду масою 56 г з водою:
а) утворюється продукт реакції кількістю речовини 0,25 моль;
б) маса води, що прореагувала, дорівнює 56 г;
в) кількість речовини кальцій оксиду дорівнює 1 моль;
г) маса продукту реакції дорівнює 56 г.

6. Виберіть речовину, з якою взаємодіє силіцій(IV) оксид, складіть рівняння реакції:
а) йод(V) оксид; б) сульфур(VI) оксид;
в) вода; г) кальцій оксид.

7. Виберіть речовину, з якою взаємодіє кальцій оксид, складіть рівняння реакції:
а) йод(V) оксид; б) натрій оксид;
в) ферум(II) оксид; г) барій оксид.

8. Виберіть речовину, з якою взаємодіє алюміній оксид, складіть рівняння реакції:

а) натрій хлорид; б) сульфур(VI) оксид;
в) вода; г) барій сульфат.

9. Виберіть речовину, з якою взаємодіє калій хлорид, складіть рівняння реакції:
а) натрій нітрат; б) силіцій оксид;
в) аргентум нітрат; г) барій сульфат.

10. Виберіть речовину, з якою взаємодіє натрій гідроксид, складіть рівняння реакції:
а) калій нітрат; б) ферум(II) оксид;
в) аргентум нітрат; г) барій сульфат.

11. Виберіть речовину, з якою взаємодіє купрум(II) гідроксид, складіть рівняння реакції:
а) натрій нітрат; б) хром(III) гідроксид;
в) нітратна кислота; г) барій сульфат.

12. Виберіть речовину, з якою взаємодіє магній гідрогенсульфат, складіть рівняння реакції:
а) силіцій оксид; б) магній гідроксид;
в) нітратна кислота; г) барій сульфат.

13. Визначте пару іонів, які можуть одночасно перебувати у розчині:
а) Ag^+ і Cl^-; б) Pb^{2+} і S^{2-}; в) Na^+ і Br^-; г) K^+ і SO_4^{2-}.

14. Яка з перелічених нижче сполук взаємодіє з водою, утворюючи речовини з основними властивостями?
а) барій оксид; б) нітроген(V) оксид; в) купрум(II) оксид; г) силіцій оксид.

15. У реакції з якою з перелічених нижче речовин алюміній гідроксид виявляє властивості кислоти?
а) ферум(III) сульфат; б) калій гідроксид; в) натрій пероксид; г) цинк гідроксид.

16. Яка з названих нижче взаємодій відноситься до реакції розкладання з утворенням певних продуктів?
1) $KClO_3$ = ; 2) $CuCl_2 + H2O$ = .
а) Реакція гідролізу купрум(II) хлориду з утворенням купрум гідроксохлориду та хлоридної кислоти;
б) реакція перетворення калій хлорату в калій хлорид і кисень;
в) реакція гідролізу купрум(II) хлориду з утворенням купрум гідроксиду та хлоридної кислоти;

17. Яким з наборів реактивів можна визначити якісний склад барій хлориду?

1) K_2SO_4 і $Zn(NO_3)_2$; 2) $AgNO_3$ і Na_2SO_4;

3) $Pb(NO_3)_2$ і NaOH.

Скласти рівняння відповідних реакцій.

18. Розрахуйте кількість речовини (моль) ферум сульфіду, утвореного при нагріванні 6,4 г сірки та 5,6 г заліза:

а) 0,1; б) 0,2; в) 1,4; г) 1,0.

19. Розрахуйте кількість речовини (моль) фосфор(V) оксиду, утвореного при взаємодії 0,4 моль фосфору та 1,5 моль кисню:

а) 0,4; б) 0,3; в) 1,5; г) 0,2.

20. Виберіть речовину, яка вступила в реакцію:

$SO_3 + \ldots \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$:

а) $Fe(OH)_3$; б) $Fe(OH)_2$; в) FeO; г) Fe_2O_3.

Тема IV. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

1. Виберіть реакцію, за якої підвищення тиску в системі зумовлює збільшення швидкості і збільшення виходу продукту:

а) $2H_2O_{(г)} \rightleftharpoons 2H_{2(г)} + O_{2(г)}$; б) $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)}$;

в) $CaCO_{3(тв.)} \rightleftharpoons CaO_{(тв.)} + CO_{2(г)}$; г) $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)} + H_{2(г)}$.

2. Вкажіть зміну умов, що збільшує початкову швидкість екзотермічної реакції окиснення сульфур(IV) оксиду киснем:

а) зниження температури і зниження тиску;

б) зниження температури і підвищення тиску;

в) підвищення температури і підвищення тиску;

г) підвищення температури і зниження тиску.

3. Виберіть твердження щодо зміни початкової швидкості екзотермічної реакції між нітрогеном і гідрогеном залежно від умов:

а) зменшується при наявності залізного каталізатора;

б) зменшується при підвищенні тиску;

в) зростає при підвищенні температури;

г) зменшується при підвищенні температури.

4. Виберіть рівняння реакції, яка в промисловості проводиться без каталізатора:

а) $NaCl_{(тв.)} + H_2SO_{4(р.)} = HCl_{(р)} + NaHSO_{4(тв.)}$;
б) $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2SO_{3(г)}$;
в) $3H_{2(г)} + N_{2(г)} = 2NH_{3(г)}$;
г) $4NH_{3(г)} + O_{2(г)} = 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)}$.

5. Виберіть умови, за яких збільшується початкова швидкість реакції:
$A_{2(г)} + B_{2(г)} = 2AB_{(г)}$
а) при охолодженні; б) при зниженні тиску;
в) при підвищенні тиску;
г) при зниженні концентрації вихідних речовин.

6. Виберіть умови, за яких прискорюється реакція:
$CaCO_{3(тв.)} \rightarrow CaO_{(тв.)} + CO_{2(г)} - 180$ кДж:
а) при підвищенні температури на тиску;
б) при зниженні температури на тиску;
в) при підвищенні температури;
г) при підвищенні тиску.

7. Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3. У скільки разів зміниться швидкість цієї реакції при збільшенні температури на 30^o?
а) в 27 разів; б) в 9 разів; в) у 18 разів; г) в 36 разів.

8. Виберіть умови, за яких уповільнюється реакція:
$FeO_{(тв.)} + CO_{(г)} \rightarrow Fe_{(тв.)} + CO_{2(г)} + 17$ кДж
а) при зниженні температури та тиску;
б) при зниженні температури та підвищенні тиску;
в) при підвищенні температури та тиску;
г) при підвищенні температури та зниженні тиску.

9. Швидкість прямої реакції $H_{2(г)} + Cl_{2(г)} \leftrightarrow 2HCl_{(г)}$ під час підвищення тиску у 6 разів зростає:
а) в 6 разів; б) в 36 разів; в) в 28 разів; г) в 12 раз.

10. Виберіть реакцію, за якої зміна тиску не впливає на зміщення рівноваги:
а) $2H_{2(г)} + CO_{(г)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(г)}$; б) $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)}$;
в) $CaCO_{3(тв.)} \rightleftharpoons CaO_{(тв.)} + CO_{2(г)}$; г) $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{(г)} + H_{2(г)}$.

11. Виберіть ознаку реакції, за якої зміна тиску не впливає на зсув рівноваги:
а) з виділенням теплоти; б) з поглинанням теплоти;
в) без зміни об’єму; г) зі зміною об’єму.

12. Виберіть ознаку реакції, за якої температура не впливає на зміщення рівноваги:

а) екзотермічна; б) ендотермічна; в) протікає без зміни об'єму;

г) протікає з практично нульовим тепловим ефектом.

13. Щоб уповільнити або припинити гідроліз розчину $FeCl_3$ необхідно додати невелику кількість:

а) хлоридної кислоти; б) калію гідроксиду; в) $NaCl_{(крист.)}$; г) $H_2O_{дист}$.

14. Оберіть правильний варіант рівняння швидкості реакції:

$4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$.

а) $V = k_1C^3(O_2)$; б) $V = k_1C(O_2)$; в) $V = k_1C^3(O_2)C(Fe)$; г) $V = k_1C^3(O_2)C^4(Fe)$.

15. Вкажіть вплив каталізатора на енергію активації реакції:

а) зменшує; б) збільшує;

в) не змінює; г) спочатку збільшує, потім не змінює.

16. Виберіть дію, за допомогою якої можна змістити вліво рівновагу оборотної реакції $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ($\Delta H < 0$):

а) підвищення температури; б) підвищення тиску;

в) зміна об'єму; г) зниження температури.

16. Виберіть реакцію, в якій підвищення тиск зміщує рівновагу в бік утворення продуктів реакції:

а) $H_{2(г)} + Cl_{2(г)} \rightleftharpoons 2HCl_{(г)}$; б) $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)} + H_{2(г)}$;

в) $CH_{4(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{(г)} + 3H_{2(г)}$; г) $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2SO_{3(г)}$.

17. Виберіть твердження, згідно з яким визначається швидкість хімічної реакції (закон діючих мас):

а) прямо пропорційна добутку об'ємів реагуючих речовин у ступенях відповідних стехіометричних коефіцієнтів;

б) прямо пропорційна добутку мас реагуючих речовин у ступенях відповідних стехіометричних коефіцієнтів;

в) прямо пропорційна добутку концентрації реагентів у ступенях відповідних стехіометричних коефіцієнтів;

г) прямо пропорційна добутку зміни концентрації реагентів у ступенях відповідних стехіометричних коефіцієнтів

18. Розрахуйте швидкість реакції A + B = AB (моль^2/(л^2·с)), якщо концентрації речовин A і B дорівнюють 2 моль/л, константа швидкості реакції – 1,5 с$^{-1}$:

а) 1,0; б) 1,5; в) 4,0; г) 6,0.

19. Константа швидкості k в законі діючих мас – це…

а) швидкість реакції при одиничних концентраціях реагуючих речовин;

б) безрозмірний коефіцієнт пропорційності між швидкістю і концентраціями;

в) коефіцієнт в рівнянні Вант-Гоффа;

г) зміна концентрації речовини до моменту закінчення реакції.

20. В системі $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ за певної температури встановилась рівновага за такими концентраціями речовин-реагентів: [N2] = 0,005 моль/л; [H2] = 0,5 моль/л; [NH3] = 0,04 моль/л. Яке з обчислених значень константи рівноваги цієї реакції правильне?

а) Kр = 0,2; б) Kр = 0,427; в) Kр = 0,265; г) Kр = 0,316.

Тема V. БУДОВА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

1. Чому дорівнює ступінь окиснення центрального атому в сполуці $H[AuCl_4]$?

а) +3; б) 0; в) +1; г) +2.

2. Від чого залежить константа нестійкості комплексної сполуки?

а) від температури; б) від тиску; в) від концентрації; г) від pH.

3. Координаційне число Феруму в калій гексаціанофераті(II) $K_4[Fe(CN)_6]$, дорівнює:

а) 6; б) 2; в) 4; г) 3.

4. Координаційне число комплексоутворювача, це:

а) ступінь окиснення центрального іону;

б) заряд центрального іону;

в) кількість молекул та іонів, що входять до складу комплексної сполуки, крім центрального іону;

г) кількість хімічних зв’язків, що утворюють ліганди з центральним іоном.

5. Яка із сполук відноситься до ацідокомплексів?

а) $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$; б) $[Fe(CO)_5]$; в) $K_4[CoF_6]$; г) $[Cr(H_2O)_4]Cl_2$.

6. Заряд центрального іону-комплексоутворювача в червоній кров’яній солі $K_3[Fe(CN)_6]$ дорівнює:

а) +2; б) +3; в) +1; г) +4.

7. В представленому переліку вкажіть, який з лігандів є бідентатним:

а) хлорид-іон; б) гідроксид-іон; в) амоніак; г) оксалат-іон.

8. У виробництві часто використовують кальцій гідрогенсульфід гексагідрат. Вкажіть формулу цієї солі.

а) $CaS \cdot 6H_2O$; б) $Ca(HS)_2 \cdot 6H_2O$; в) $CaSO_3 \cdot 6H_2O$; г) $Ca(HSO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

9. Вкажіть ступінь окиснення комплексоутворювача в комплексній сполуці $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$:

а) +2; б) 0; в) +1; г) +4.

10. Вкажіть, чим визначається геометрична структура комплексної сполуки:

а) зарядом комплексоутворювача;

б) типом гібридизації орбіталей комплексоутворювача;

в) кількістю лігандів;

г) зарядом внутрішньої сфери комплекса.

11. Ціанокобаламін (вітамін B_{12}) є комплексною сполукою кобальту. До якого типу комплексних сполук він належить?

а) катіонних комплексів; б) ацідокомплексів;

в) аквакомплексів; г) хелатних комплексів.

12. Реалізація якого механізму утворення хімічного зв'язку обов'язкова в комплексних сполуках?

а) донорно-акцепторного; б) іонного;

в) ковалентного; г) водневого.

13. Визначити координаційну формулу сполуки з сумарним складом $PtCl_4 \cdot 6NH_3$, якщо координаційне число Pt(IV) дорівнює 6?

а) $[Pt(NH_3)_6]Cl_3$; б) $[Pt(NH_3)_6]Cl_2$; в) $[Pt(NH_3)_4]Cl_4$; г) $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$.

14. При взаємодії з надлишком водного розчину амоніаку $CuSO_4$ утворює сполуку, яка містить іон:

а) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; б) $CuOH^+$; в) $[Cu(NH_3)_2]^+$; г) $[Cu(OH)NH_3]^+$.

15. Яка з наведених комплексних сполук є катіонним комплексом:

а) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$; б) $H_2[PtCl_6]$; в) $Na_3[Co(NO_2)_6]$; г) $K_3[Fe(CN)_6]$.

16.Який ступінь окиснення має центральний іон у сполуці $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$?

а) 0; б) +3; в) +2; г) +4.

17. Визначити комплексну сполуку, в якій заряд центрального атома комплексоутворювача дорівнює +3:

а) $K_2[Mn(CN)_4]$; б) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$; в) $K_3[Fe(CN)_6]$; г) $K_2[PtCl_4]$.

18. Написати рівняння констант нестійкості та стійкості для комплексного іону $[Ag(CN)_2]^-$.

19. Яка назва відповідає комплексній сполуці $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$?

а) хлорид гексаамінкобальту(III);

б) трихлоротриамінкобальт(III);

в) хлорид дихлоротетраамінкобальту(III);

г) хлорид пентаамінхлорокобальту(III).

20. Яка комплексна сполука є найбільш стійкою?

а)$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ ($K_{нест.}= 2{,}8\cdot10^{-7}$); б) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ($K_{нест.} = 9{,}3\cdot10^{-13}$);

в) $[Ag(NH3)2]^{+}$ ($K_{нест.} = 5{,}8\cdot10^{-8}$); г) $[Co(NH3)6]^{3+}$ ($K_{нест.} = 6{,}2\cdot10^{-36}$).

Тема VI. ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ

1. Вкажіть речовину, до складу якої входять атоми Нітрогену, яка може одночасно бути й окисником і відновником, тобто мати окисно-відновну подвійність:

а) HNO_3; б) HNO_2; в) NH_3; г) N_2O_5.

2. Вкажіть, в якій сполуці атом Оксигену має ступінь окиснення −1:

а) OF_2; б) H_2O; в) H_2O_2; г) BaO.

3. Вкажіть, скільки електронів переходить в процесі: $S^{-2} \rightarrow S^{+4}$:

а) 6; б) 2; в) 4; г) 8.

4. Вкажіть ступінь окиснення хлору в перхлораті калію $KClO_4$:

а) +2; б) −3; в) +5; г) +7.

5. Які з наведених рівнянь реакцій є окисно-відновними?

а) $FeCl_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + HCl$;

б) $Na_2SO_4 + BaCl_3 \rightarrow BaSO_4 + NaCl$;

в) $Zn + HNO_3 \rightarrow Na + Zn(NO_3)_2 + H_2O$.

6. Який коефіцієнт слід поставити перед окисником у рівнянні:

$Mg + HNO_3 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + N_2O + H_2O$?

а) 8; б) 4; в) 10; г) 6.

7. Укажіть схему, що відповідає перетворенню $N^0 \rightarrow N^{-3}$:

а) $1s^2\ 2s^2\ 2p^3 - 3e^- \rightarrow 1s^2\ 2s^2$; б) $1s^2\ 2s^2\ 2p^3 + 3e \rightarrow 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$;

в) $1s^2\ 2s^2\ 2p^5 + 1e^- \rightarrow 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$; г) $1s^2\ 2s^2\ 2p^3 - 3e^- \rightarrow 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.

8. Окисно-відновні реакції, це реакції, в яких:

а) не змінюється ступінь окиснення елементів;

б) змінюється ступінь окиснення елементів;

в) визначення належності до окисно-відновних реакцій не пов'язано із ступенем окиснення елементів.

9. Яка з реакцій відбувається без змін ступенів окиснення:

а) розклад магній гідроксиду; б) розклад калій перманганату;

в) розклад гідроген пероксиду; г) розклад бертолетової солі.

10. Який коефіцієнт слід поставити перед молекулою KI в окисно-відновній реакції:

$K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$?

а) 6; б) 5; в) 4; г) 2.

11. Яка речовина відновлюється і до якої групи вона належить (окисник чи відновник) у такій окисно-відновній реакції:

$H_2S + HNO_3 \rightarrow H_2O + S + NO$?

а) H_2S – окисник; б) HNO_3 – окисник; в) NO – окисник; г) S – окисник.

12. Складіть електронні рівняння процесів окиснення та відновлення й розставте коефіцієнти. Визначте, який стехіометричний коефіцієнт має H_2SO_4: $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$.

а) 6; б) 4; в) 7; г) 8.

13. Закінчивши рівняння окисно-відновної реакції, визначити, яка сполука являє собою відновник.

$AsH_3 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + NO_2 + H_2O$.

а) AsH_3; б) H_3AsO_4; в) HNO_3; г) NO_2.

14. Чому дорівнює стехіометричний коефіцієнт HNO_3 в такій окисно-відновній реакції:

$Cr(NO_3)_3 + NaBiO_3 + HNO_3 \rightarrow H_2Cr_2O_7 + Bi(NO_3)_3 + NaNO_3 + H_2O$?

а) 6; б) 3; в) 7; г) 5.

15. Визначте відновник:

$2KMnO_4 + 2NaOH + Na_2SO_3 = K_2MnO_4 + Na_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$.

а) Mn^{+7}; б) S^{+4}; в) Na^+; г) S^{+6}.

16. Склавши електронні рівняння процесів окиснення та відновлення й розставивши коефіцієнти окисно-відновної реакції, визначити, які

стехіометричні коефіцієнти мають сполуки K_2S та K_2SO_3:

$KOH + S \rightarrow K_2S + K_2SO_3 + H_2O$?

а) 2 й 3; б) 2 та 1; в) 4 та 1; г) 2 й 5.

17. Чому дорівнює стехіометричний коефіцієнт H_2O в такій окисно-відновній реакції:

$K_2Cr_2O_7 + KBr + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + Br_2 + H_2O$?

а) 4; б) 7; в) 8; г) 6.

18. Вкажіть тип окисно-відновної реакції:

$2HNO_2 + H_2S = 2NO + S + 2H_2O$

а) диспропорціонуванння;

б) внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення;

в) міжмолекулярного окиснення-відновлення.

19. Вкажіть процес відновлення:

а) $AsO_3^{3-} \rightarrow AsO_4^{3-}$; в) $ClO_3^- \rightarrow Cl^-$; б) $CO \rightarrow CO_2$; г) $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$.

20. Вкажіть процес окиснення:

а) $MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$; в) $Br_2 \rightarrow 2Br^-$; б) $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$; г) $Fe^{3+} \rightarrow Fe$.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

ЛЕКЦІЯ І

ТЕМА: КЛАСИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ТИПИ І МЕХАНІЗМИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Мета: Сформувати уявлення про основні класи органічних сполук, поняття функціональної групи, типи і механізми хімічних реакцій.

Навчальні питання:

1. Предмет органічної хімії. Перші теоретичні уявлення в органічній хімії.
2. Класифікація органічних сполук.
3. Ізомерія органічних сполук. Типи ізомерії.
4. Типи і механізми хімічних реакцій органічних сполук.

1. Предмет органічної хімії.

Органічна хімія – це наука, яка вивчає сполуки Карбону та їх перетворення. Предметом вивчення органічної хімії є встановлення порядку з'єднання атомів в молекулі, їх взаємного впливу й просторового розміщення, вивчення реакційної здатності органічних молекул.

Відокремлення органічної хімії, як самостійної науки, відбулось на початку XIX століття. З цього ж часу почалось систематизоване вивчення їх хімічних властивостей. Почався період створення класифікацій органічних сполук.

На той час існувала класифікація сполук, яка була створена Лемері (1675 р.) і відповідно до якої, всі речовини умовно поділили на три групи за їх походженням: мінеральні, рослинні та тваринні. Це перша найпростіша класифікація. У другій половині XVIII ст. визначили якісний та кількісний склад більшості сполук. Було встановлено, що більшість природних речовин містять атом Карбону і відрізняються від мінеральних за властивостями, особливо в умовах нагрівання. На цій підставі речовини рослинного та тваринного походження об’єднали під загальною назвою − органічні, а мінеральні почали називати неорганічними.

Вперше термін «органічна хімія» запровадив шведський вчений Я. Берцеліус у 1808 р. (органічні речовини − це такі, які одержані із організмів тварин та рослин). Він, як і його сучасники, вважав, що органічні речовини

можуть бути одержані тільки в живому організмі за участю «життєвої сили» (гіпотеза «віталізму»). Розвиток знань та накопичення нових фактів довели нездатність теорії «життєвої сили «віталізму» завдяки запровадженню органічного синтезу (синтез органічних речовин з неорганічних складових). Так, Велер синтезував щавлеву кислоту (1824 р.) та сечовину (1828 р.), німецький хімік Кольбе – оцтову кислоту (1845 р.), французький хімік М. Бертло одержав жир синтетичним методом (1854 р.), російський вчений О. М. Бутлеров синтезував першу синтетичну цукристу речовину (1861 р.). Ці синтези довели, що органічні сполуки можливо добувати штучно, за відсутності «життєвої сили» і поза живої природи. Теорію віталізму було спростовано.

На початку XIX ст. з'явились перші теоретичні уявлення про будову органічних сполук: Теорія радикалів (20−30 рр. XIX ст. − Гей-Люсак, Велер, Лібіх), Теорія типів (40−50 рр. XIX ст. − Жерар, Дюма, Кекуле).

Визначною подією у розвитку органічної хімії було створення у 60-х роках XIX ст. хіміком-органіком О. М. Бутлеровим теорії хімічної будови органічних сполук, яка донині вважається науковою основою органічної хімії. В своїй теорії О. М. Бутлеров виходив з того, що шляхом дослідження низки хімічних перетворень, характерних для будь-якої сполуки, можна встановити її будову. Дана теорія заклала наукові основи органічної хімії та пояснила її найважливіші закономірності.

2. Класифікація органічних сполук.

В основу сучасної класифікації органічних сполук положено уявлення про будову карбонового ланцюгу молекули, тобто, органічні сполуки класифікують за будовою карбонового ланцюга, характером хімічних зв`язків та природою функціональних груп.

Функціональна група – це атом чи група атомів, що має не вуглеводневу природу і надає речовині певних властивостей, специфічних для даного класу органічних сполук.

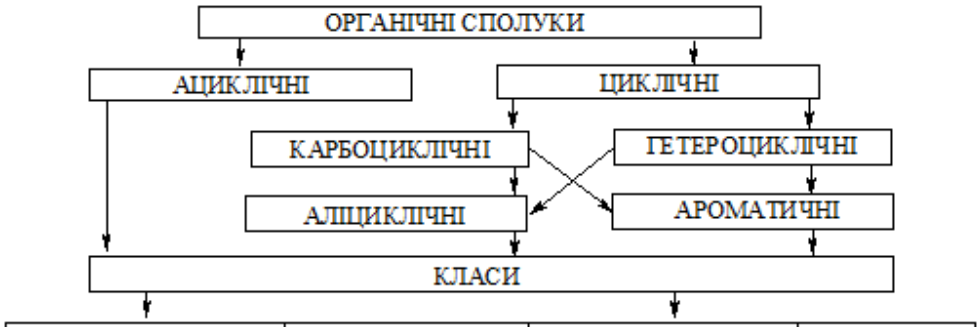
Залежно від кількості та характеру функціональних груп органічні сполуки класифікують на:

– *монофункціональні,* до складу яких входить лише одна функціональна група, наприклад, метанол CH_3–OH;

– *поліфукціональні,* які містять декілька *однакових* функціональних груп, наприклад, гліцерин HO–CH_2–CH(OH)–CH_2–OH;

– *гетерофукціональні,* що мають у своєму складі дві чи більше *різних* функціональних груп, наприклад, амінокислота гліцин NH_2–CH_2–COOH.

У моно- та поліфункціональних сполуках природа функціональної групи в молекулі визначає належність речовини до певного класу. Наприклад, метанол, молекула якого містить одну гідроксильну групу ОН, належить до класу одноатомних спиртів, а поліфункціональний гліцерол, в якому таких груп три, – до багатоатомних спиртів.



1 Вуглеводні	R – H	6 Карбонові кислоти	$R-C(=O)-OH$
алкани	$-C-C-$		
алкени	$>C=C<$	7 Естери	$R-C(=O)-O-R'$
алкіни	$-C\equiv C-$	8 Тіоспирти	R – SH
алкадієни	$>C=C-C=C<$	9 Тіоетери	R – S – R′
арени		10 Сульфокислоти	$R-SO_2-OH$
2 Галогенопохідні (halogen derivative hydrocarbons)	R – Hal (Hal = F, Cl, Br, I)	11 Аміни	$R-NH_2$
3 Спирти і феноли	R – OH, Ar – OH	12 Нітросполуки	$R-NO_2$
4 Етери	R – O – R′	13 Нітрили	$R-C\equiv N$
5 Карбонільні сполуки		14 Елементоорганічні сполуки	R – E
альдегіди	$R-C(=O)-H$	15 Органічні пероксиди	R – O – O – R′
кетони	$R-C(=O)-R'$		

Рис. 1. Класи органічних сполук

3. Ізомерія органічних сполук. Типи ізомерії.

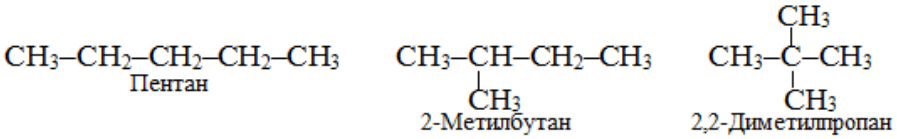
Ізомери – це речовини, що мають однаковий якісний та кількісний склад, але різну будову, отже, **ізомерія** – це явище існування однієї сполуки у вигляді декількох ізомерів, які мають однаковий склад і однакову молекулярну масу, але відрізняються будовою молекул, а отже, і своїми фізичними та хімічними властивостями.

Розрізняють два основних типи ізомерії:

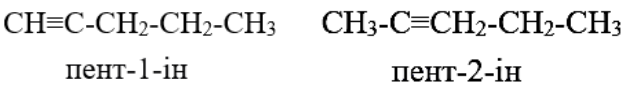
- структурну (ізомерія будови);
- просторову (стереоізомерія).

3.1. Структурна ізомерія зумовлена різним порядком розміщення окремих атомів чи атомних груп у молекулі. Вона поділяється на:

- **ізомерія карбонового ланцюгу**, наприклад, для алканів складу C_5H_{12} існують три ізомери, один з яких має нормальну будову, а решта – розгалужену:



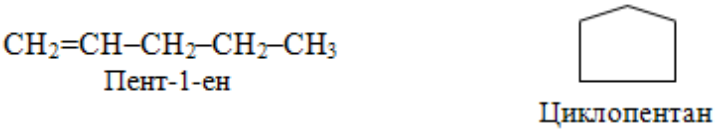
- **ізомерія положення кратного зв'язку,** наприклад, ацетиленові вуглеводні складу C_5H_8 нормальної будови мають різне розташування потрійного зв'язку в карбоновому ланцюгу:



- **ізомерія положення функціональної групи**, наприклад, для спиртів складу C_3H_7–OH можливо існування двох ізомерів:



- **міжкласова ізомерія,** зумовлена існуванням ізомерів, що належать до різних класів органічних сполук або до різних класів вуглеводнів, наприклад, сполуки пент-1-ен та циклопентан мають однаковий кількісний та якісний склад, але належать до різних типів вуглеводнів – алкенів та циклоалканів, відповідно:



3.2. Просторова (стерео-) ізомерія поділяється на:

- конформаційну ізомерію;
- конфігураційну ізомерію.

Стереоізомери – речовини, які мають однаковий склад і порядок зв'язування атомів у молекулі, але відрізняються між собою різним розміщенням у просторі атомів та атомних груп. Для характеристики

просторових відмінностей у стереоізомерії використовують поняття *конфігурації* та *конформації*.

Конформаціями називають просторові структури, які виникають в результаті внутрішнього обертання груп атомів навколо простого карбон-карбонового зв'язку (відносно якого визначається положення атомів у просторі).

Конфігурації – це такі просторові розміщення атомів і груп атомів у молекулах, що не можуть бути переведеними одне в інше обертанням навколо простих зв'язків.

Конформаційна (поворотна) ізомерія обумовлена можливістю відносно вільного обертання атомів або груп атомів навколо простого σ-зв'язку – атоми С–С-зв'язку знаходяться в sp^3-гібридному стані, наприклад, для алканів (етан).

При обертанні $–CH_3$ груп навколо зв'язку С–С в молекулі етану виникають різні конформації, що відрізняються запасом внутрішньої енергії. Взаємні переходи конформацій здійснюються без розриву σ-зв'язків. Кут повороту навколо σ-зв'язку називається **торсіонним**.

Торсіонний кут – це двогранний кут, утворений площинами, в яких лежать зв'язки сусідніх атомів чотириатомного фрагмента молекули. Мінімальне значення при відліку торсійного кута приймають рівним 60°, отже, з безлічі конформацій, що виникають, до уваги приймається тільки шість.

Відносно більшу внутрішню енергію мають конформації, в яких замісники розташовані в найближчій відстані один від одного, такі конформації називають **заслоненими**. Конформації, які мають замісники найбільш віддалені один від одного у просторі, тобто, із відносно меншою внутрішньою енергією, називаються **загальмованими**. Поряд із стереохімічними формулами, для зображення конформацій на площині, використовують проекційні формули Ньюмена.

Етан має три заслонені та три загальмовані конформації, наприклад:

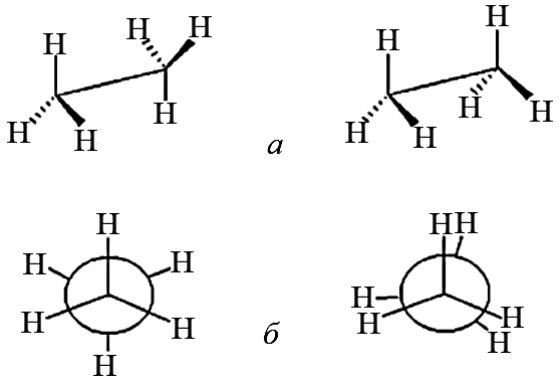


Рис. 2. Конформації етану:

а – загальмована, ліворуч; заслонена, праворуч (стереохімічні формули);

б – конформації етану в проекційних формулах Ньюмена.

Заслонена конформація має максимальну енергію, а загальмована – мінімальну. Енергетична нерівноцінність конформацій пояснюється існуванням у молекулі торсійної напруги (напруги Пітцера), зумовленої взаємодією (відштовхуванням) електронних хмар протилежних зв'язків. Різниця енергій заслоненої і загальмованої конформації називається **енергетичним бар'єром обертання**. Для етану енергетичний бар'єр невеликий, становить близько 12 кДж/моль і молекула легко його долає за звичайних температур за рахунок енергії теплового руху.

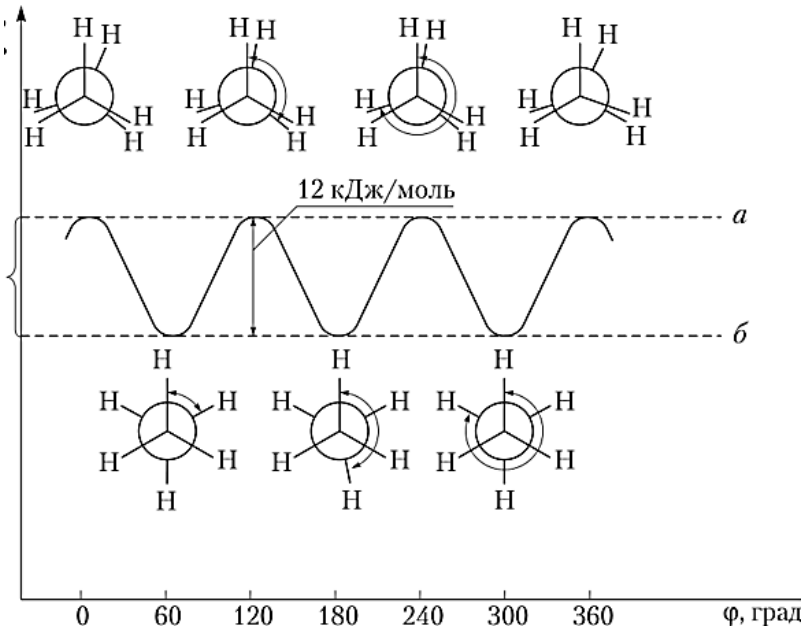


Рис. 3. Потенційна енергія конформацій етану:
а – заслоненої; б – загальмованої.

Конформаційна ізомерія передбачає існування молекул з ідентичними структурними формулами, але різними конформаціями завдяки взаємному відштовхуванню $–CH_2$ груп, що призводить до зменшення кутової напруги, наприклад, циклогексан, може існувати у вигляді двох конформацій:

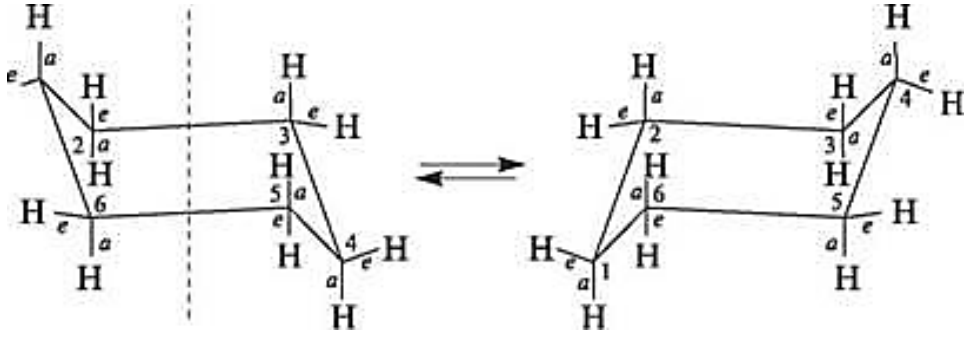


Рис. 4. Конформації циклогексану: «кресло» (ліворуч) та «ванна» (праворуч)

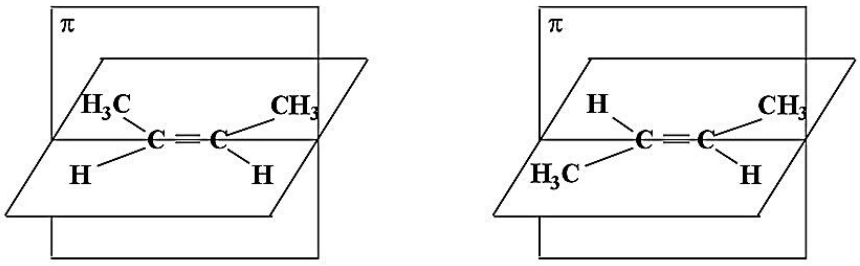
Конфігураційна ізомерія поділяється на:

- геометричну (цис-, транс-) ізомерію;
- оптичну (дзеркальну) ізомерію.

Геометрична ізомерія пов'язана із неможливістю вільного обертання атомів або груп атомів навколо кратного зв'язку. Це обумовлено наявністю подвійного >C=C< зв'язку між атомами Карбону, що знаходяться в sp^2-гібридному стані, наприклад, в алкенах:

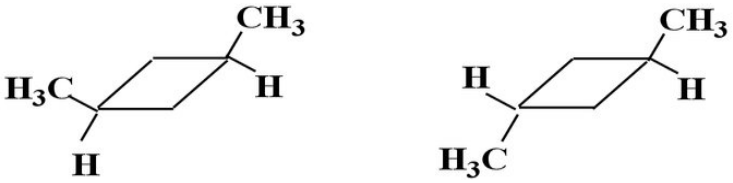
$CH_3-CH=CH-CH_3$

2-Бутен



цис-2-Бутен *транс*-2-Бутен

До ***цис*-ізомерів** відносять такі, що мають однакові замісники по одну сторону від площини, в якій розташований π-зв'язок. До ***транс*-ізомерів** відносять такі, що мають однакові замісники по різні сторони від площини, в якій розташований π-зв'язок.



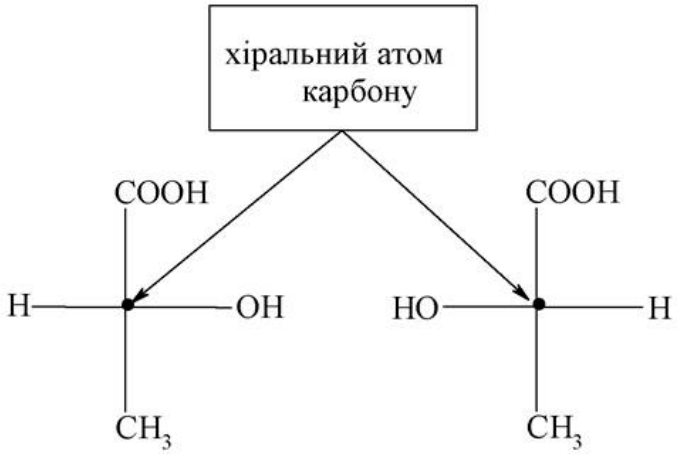
цис-1,3-диметилциклобутан транс-1,3-диметилциклобутан

Оптична активність. Оптична активність багатьох органічних сполук вперше була виявлена французьким хіміком Жан-Батістом Біо (1815 р.). Він встановив здатність деяких органічних речовин обертати площину поляризації світла, яку було названо **оптичною активністю**. Виявлено речовини, які обертали площину поляризації вправо (за годинниковою стрілкою) та вліво (проти годинникової стрілки). Такі речовини названо **оптичними ізомерами**.

Оптична ізомерія пов'язана із наявністю в молекулах органічних сполук атому Карбону (sp^3-гібридний стан), що має чотири різних замісники. Такий атом називається **хіральним або асиметричним** і в структурних формулах асиметричний атом Карбону позначають C*. Сполуки, які містять один

асиметричний атом Карбону, існують у вигляді двох ізомерів, і вони співвідносяться як предмет до свого дзеркального відображення. Такі ізомери називають **енантіомерами.**

Енантіомери схожі між собою, але не тотожні, вони мають однаковий склад і послідовність зв'язування атомів в молекулі, але відрізняються один від одного відносним розташуванням атомів у просторі, тобто конфігурацією. Здатність молекул не співпадати зі своїм дзеркальним відображенням називають **хіральністю**, а такі молекули називають хіральними. Молекули, які сумісні зі своїм дзеркальним відображенням, називають ахіральними. Хіральність молекул є обов'язковою умовою для виявлення речовиною оптичної активності. Оскільки молекула – тривимірний об'єкт, її будову можна розглядати з точки зору симетрії геометричних фігур. Основними елементами симетрії є площина, центр і вісь симетрії. Якщо в молекулі відсутня площина симетрії, то така молекула хіральна.



Енантіомери мають однакові фізичні і хімічні властивості, обертають площину поляризації світла на однаковий за величиною, але протилежний за напрямком кут; вони з різною швидкістю реагують з іншими хіральними сполуками і відрізняються за фізіологічною дією.

Рис. 5. Хіральні молекули молочної кислоти

Кількість оптичних ізомерів визначають за формулою: $N = 2n$, де n – кількість асиметричних атомів Карбону.

Встановити абсолютну конфігурацію молекул вперше вдалося лише в 1951 році методом рентгеноструктурного аналізу. До цього часу конфігурацію оптичних ізомерів встановлювали методом порівняння зі стандартною речовиною – гліцериновим альдегідом, яку запропонував М. А. Розанов (1906 р.).

Оптичні ізомери зображують на площині за допомогою проекційних **формул Фішера.** У формулі Фішера правообертальний ізомер містить гідроксильну групу у хірального атома Карбону праворуч, а лівообертальний – ліворуч.

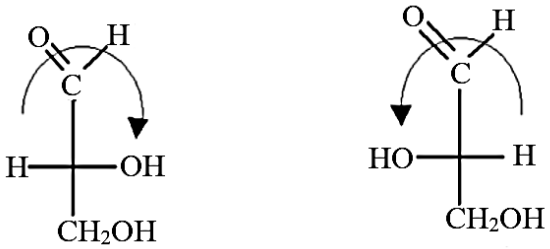


Рис. 6. D-(+)-гліцериновий альдегід та L-(-)-гліцериновий альдегід

Конфігурація **правообертального** ізомера позначається буквою **D** (від лат. *dextragyrus* – правообертаючий, а **лівообертального** – **L** (від лат. *laevogyrus* – лівообертаючий). Префікси D- та L- були приписані зазначеним структурам згідно із визначенням і стосуються тільки конфігурацій цих речовин. Вони не містять жодного натяку на знак обертання («+» або «-»). Тільки знаки обертання вказують на здатність речовин відхиляти площину поляризації: праворуч (при спостереженні назустріч променю) і тоді її називають правообертальною (+) або якщо ліворуч **–** лівообертальною (**–**).

Біологічна дія природних сполук (білків, вуглеводів, ліпідів, гормонів), яка відіграє важливу роль у життєдіяльності організму, тісно пов’язана з просторовою будовою, адже саме вона забезпечує стереоспецифічність біохімічних процесів. Практично всі амінокислоти, що складають структуру білка, крім гліцину і β-аланіну, мають однакову конфігурацію і належать до L-ряду.

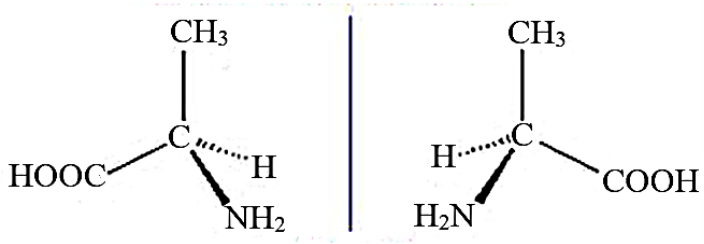


Рис. 7. D- та L-ізомери аланіну

Елементарною ланкою вуглеводів є молекули моносахаридів. У природі знайдені моносахариди переважно з D-конфігурацією. Належність вуглеводів до D- або L-ізомерів визначають за будовою нижнього тетраедру (розташуванням H і –OH груп біля C_5-атому):

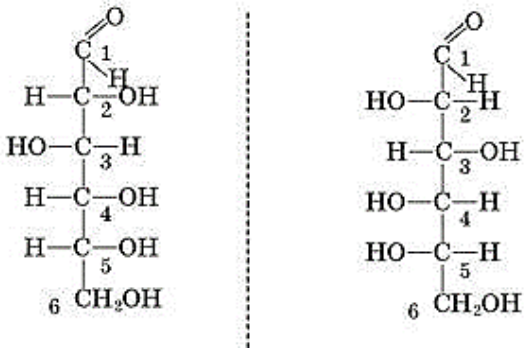


Рис. 8. D- та L-ізомери глюкози

В молекулі глюкози є чотири асиметричні атоми Карбону (2, 3, 4, 5), біля яких замісники можуть розміщуватися в різний спосіб. У кожному окремому випадку маємо справу з оптичним ізомером глюкози. А разом їх: $2^n = 2^4 = 16$, тобто 8 пар антиподів.

Оптично активні сполуки, як ферменти і гормони, що мають білкову природу, є каталізаторами біохімічних процесів у живому організмі. Біологічну активність лікарських препаратів пов'язують із обов'язковою відповідністю структури препарату і певних рецепторів, що дозволяє їм взаємодіяти один з одним в організмі. Стереоспецифічність дії препаратів розглядають з урахуванням обох видів стереоізомерії: конфігураційної і конформаційної. Найчастіше відмічають взаємодію лікарських препаратів з одним із стереоізомерів біологічної молекули. У такому випадку говорять про стереоспецифічність дії біологічно активних сполук.

Відомо, що перший синтетичний антибіотик левоміцетин, який широко застосовують у медичній практиці, – один з чотирьох існуючих оптичних ізомерів *п*-нітрофеніл-2-дихлорацетиламінопропандіолу-1,3; лівообертальний ізомер адреналіну (гормон надниркової залози) у 12 разів активніший порівняно зі своїм правообертальним ізомером, а з енантіомерів природного алкалоїду ефедрину як лікарський препарат застосовують D-(–)-ефедрин, а правообертальний ізомер (псевдоефедрин), як лікарський препарат не застосовують. У деяких випадках знаходять застосування обидва стереоізомери. Наприклад, у медичній практиці використовують як природну правообертальну, так і синтетичну лівообертальну камфору.

Асиметрично побудовані молекули відрізняються не тільки ступенем своєї фізіологічної дії, але й токсичністю. Наприклад, молекула алкалоїду нікотину має хіральний атом Карбону й існує у вигляді двох ізомерів. Встановлено, що правообертальний ізомер у 3 рази менш токсичний порівняно з лівообертальним; у листі тютюну синтезується більш отруйний лівообертальний енантіомер.

Стереоспецифічність дії лікарських препаратів виявляється не тільки під час взаємодії з рецепторами. Перш ніж відбудеться ця взаємодія, лікарський препарат проходить складний шлях у живому організмі, на якому зустрічається з цілою низкою біологічних молекул, проникає крізь біологічні мембрани, а те, що стереоізомер реагує тільки з певними рецепторами, вказує на специфічність їх дії.

Типи хімічних реакцій органічних сполук

Органічні реакції зазвичай поділяють на 4 основних типи:

1. Реакції заміщення (властиві насиченим сполукам):
   $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$.

2. Реакції відщеплення, наприклад:

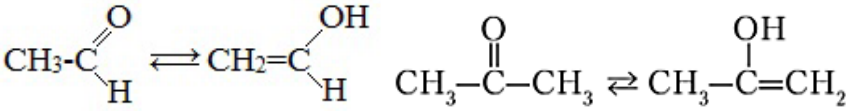
$CH_3– CH_2Br \rightarrow CH_2= CH_2 + HBr.$

3. Реакції приєднання (властиві ненасиченим сполукам):

$CH_2= CH_2 + HBr \rightarrow CH_3– CH_2Br_2.$

До реакцій приєднання належать реакції полімеризації. Особливим типом органічних реакцій є реакції поліконденсації.

4. Реакції перегрупування (кето-єнольне), наприклад:



Механізми хімічних реакцій органічних сполук

Кожен з представлених типів реакцій може відбуватися за певним механізмом.

Розрізняють:

– **радикальний**;

– **іонний** (електрофільний та нуклеофільний) механізми реакцій органічних сполук.

За яким механізмом буде протікати реакція залежить від характеру розриву зв'язків в молекулі **реагенту**. Для зручності, розглядаючи механізми реакцій органічних сполук, одну з реагуючих речовин прийнято називати **субстратом**, а іншу – **реагентом**.

Розрізняють:

1. Реакції **гомолітичного** (радикального) розриву хімічного зв’язку, що супроводжуються утворенням вільних радикалів. Вільний радикал – це частинка, яка має неспарений електрон (одноелектронну атомну орбіталь).

$$A \div B \rightarrow A\cdot + B\cdot$$

Якщо така частинка діє на основну речовину в реакції (субстрат) – реакція відбувається за **радикальним механізмом (**радикальний механізм позначають символом ***R*)**. За радикальним механізмом відбуваються реакції, в яких розриву підлягають зв’язки малої полярності (С–С, С–Н, N–N) при високій температурі, під дією світла або радіоактивного випромінювання.

2. Реакції **гетеролітичного** розриву хімічного зв’язку, що супроводжуються утворенням іонів. Внаслідок такого розриву зв’язку спільна електронна пара залишається біля одного атома – утворюються іони (катіон та аніон):

$$A \div B \rightarrow A^+ + :B$$

Реакції за участю таких частинок відбуваються за **іонним механізмом.** Іонний механізм має місце, як правило, при розриві полярного ковалентного зв’язку (карбон–галоген, карбон–оксиген та ін.).

Залежно від природи **реагенту**, реакції, що відбуваються за іонним механізмом, поділяють на:

1) нуклеофільні (за участю нуклеофілів, частинок «що люблять ядра», і віддають електронну пару при утворенні хімічного зв'язку із субстратом.

До нуклеофільних частинок належать:

- молекули, які містять одну або декілька неподілених електронних пар: NH_3, H_2O, R–OH;
- аніони: –OH, $–NH_2^-$, $R–COO^-$, Cl^-, Br^-, I^-, HSO_3^-.

2) електрофільні (відбуваються за участю електрофілів, частинок, «що шукають електрони»), і які приймають електронну пару від субстрату при утворенні з ним хімічного зв'язку.

До електрофільних частинок належать:

- нейтральні молекули, що мають вакантну орбіталь ($AlCl_3$, $FeBr_3$, $SnCl_4$, BF_3 та ін.);
- катіони – протон (H^+), іони металів (Me^{n+}), нітроній-катіон (NO^{2+}) та ін.;
- молекули, що мають центри зі зниженою електронною густиною: галогенопохідні вуглеводнів (R–Hal), галогени (Cl_2, I_2, Br_2), сполуки з карбонільною групою (R–C=O).

Електрофільні та нуклеофільні реакції, подібно до процесів окиснення й відновлення, нерозривно пов'язані між собою. І залежно від того, яка з реагуючих речовин приймається за атакуючий реагент, а яка за субстрат, ту ж саму реакцію можна назвати як електрофільною, так і нуклеофільною.

ЛЕКЦІЯ ІІ

ТЕМА: НАСИЧЕНІ ТА НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ. АЛКАНИ, АЛКЕНИ, АЛКІНИ, ДІЄНОВІ СПОЛУКИ

Мета: Сформувати уявлення про представників аліфатичних вуглеводнів, види ізомерії, способи отримання, хімічні властивості та області застосування.

Навчальні питання:

1. Насичені вуглеводні. Алкани.
   1.1. Ізомерія. Способи одержання алканів.
   1.2. Фізичні властивості.
   1.3. Хімічні властивості.
2. Ненасичені вуглеводні. Алкени.
   2.1. Ізомерія.

2.2. Фізичні властивості.
2.3. Хімічні властивості.
3. Ненасичені вуглеводні. Алкіни.
3.1. Способи одержання алкінів.
3.2. Хімічні властивості.
4. Дієнові вуглеводні (алкадієни).
5. Застосування.

Вуглеводні – найпростіший клас органічних речовин, молекули яких мають атоми лише двох хімічних елементів – Карбону і Гідрогену.

Класифікація. Вуглеводні поділяють на два підкласи:

- ациклічні;
- циклічні.

До ***ациклічних вуглеводнів***, або вуглеводнів жирного ряду, або аліфатичних вуглеводнів, відносяться такі групи:

- алкани;
- алкени;
- алкіни;
- дієни;
- ациклічні терпени.

До ***циклічних вуглеводнів*** відносять:

- циклопарафіни;
- арени;
- циклічні терпени.

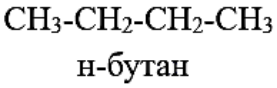
1. Насичені вуглеводні. Алкани.

Алкани (насичені вуглеводні, парафіни) – сполуки Карбону і Гідрогену, в молекулах яких всі валентності, що залишились після з'єднання атомів Карбону між собою простим зв'язком, насичені атомами Гідрогену.

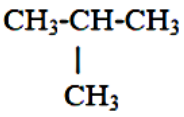
1.1. Ізомерія.

Для алканів властива ***структурна ізомерія***, яка пов'язана з будовою карбонового ланцюга та положенням замісників. Перші представники гомологічного ряду – метан, етан, пропан – не мають ізомерів. Четвертий – бутан C_4H_{10} має два ізомери:

- з нерозгалуженим карбоновим ланцюгом:
- з розгалуженим ланцюгом

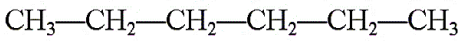


н-бутан

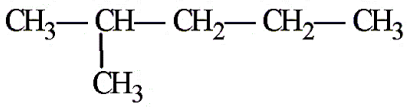


ізобутан

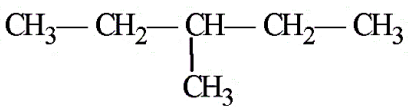
Гексан (C_6H_{14}) може існувати у вигляді таких ізомерів:



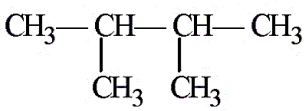
н-гексан



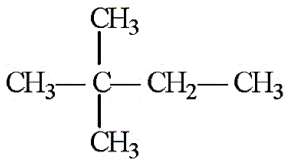
2-метилпентан



3-метилпентан



2,3-диметилбутан



2,2-диметилбутан

Способи одержання алканів.

Для одержання алканів використовують природні джерела, промислові і лабораторні (синтетичні) методи.

Природні джерела. Алкани дуже поширені в природі. Вони зустрічаються в газоподібному, рідкому і твердому станах. Важливим джерелом добування алканів є:

- природний газ, в складі якого міститься до 98 % метану;
- нафта, в якій міститься суміш алканів різної хімічної природи;
- гірський віск, або озокерит, цінне природне джерело високомолекулярних алканів (C_{37}–C_{53}).

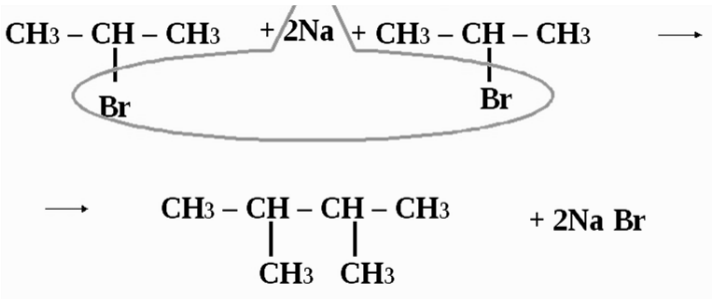
Лабораторні методи одержання алканів.

- *Метод Ж.-Б. Дюма* полягає у сплавленні натрієвої солі відповідної жирної кислоти з лугом:

$$CH_3 – COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3.$$

- *Реакція Ш. В'юрца.* Одна з найважливіших реакцій одержання алканів. Для проведення реакції беруть відповідні галогенопохідні алканів і нагрівають з металічним натрієм:

$$CH_3I + 2Na + CH_3I \rightarrow CH_3 – CH_3 + 2NaI$$



1.2. Фізичні властивості.

У звичайних умовах перші чотири алкани – гази, C_5–C_{17} – рідини, а починаючи з C_{18} – тверді речовини. Таким чином, із збільшенням молекулярної маси підвищується густина алканів, збільшується температура плавлення і кипіння. Всі алкани легші за воду, в ній не розчиняються, але розчиняються в органічних розчинниках.

1.3. Хімічні властивості.

Для алканів характерна низька реакційна здатність. Вони інертні, тому вони мають іншу назву «парафіни». Хімічна інертність алканів обумовлена особливостями будови їх молекул. Для розриву σ-зв'язків між атомами С–Н та С–С необхідно витратити велику енергію: 298,0–414,8 кДж/моль та 339,0–347,8 кДж/моль, відповідно. Але, розриваються зв'язки між атомами С–Н, тому, що ці зв'язки більш доступні для реагентів, і за місцем розриву зв'язку відбуваються реакції заміщення.

Атоми Карбону в алканах перебувають у стані Sp^3-гібридизації, тому структура алканів не лінійна, а ланцюг зберігає валентні кути, що характерні для Sp^3-гібридного стану і які становлять приблизно $109^0 28'$:

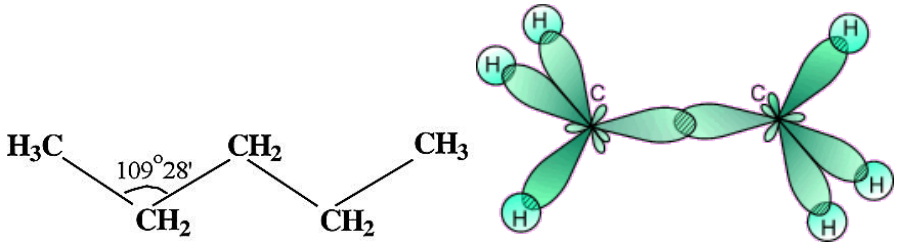


Рис. 9. Утворення молекули етану за рахунок перекриття двох гібридних електронних орбіталей атомів Карбону

Основний тип реакцій – **реакції заміщення**, які протікають за радикальним (S_R) механізмом (галогенування, нітрування, сульфування,

сульфохлорування, крекінг і горіння). Легше всього відбуваються реакції заміщення Гідрогену, що належить третинному атому Карбону, потім вторинному і первинному.

Реакція радикального галогенування. Відкрита Ж.-Б. Дюма (1834 р.). Може ініціюватися сонячним світлом. В темряві при 250–400 °С або при наявності каталізаторів (хлориду стануму, хлориду купруму та ін.) атоми галогенів послідовно заміщують атоми Гідрогену в молекулах алканів. Ця реакція протікає і на світлі (найбільш енергійно реагує Хлор):

$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl;$

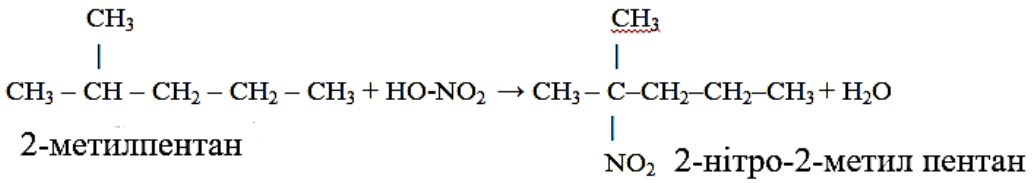
$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl;$

$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl;$

$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl.$

За реакційною здатністю галогени розміщуються в такий ряд: F > Cl > Br (Йод не вступає у дану реакцію).

Реакція нітрування. Названа реакцією М. І. Коновалова (1889 р.). Тривалий час вважали, що алкани здатні вступати лише в реакцію галогенування. М. І. Коновалов, встановив, що за умов дії на алкани 13 % нітратної кислоти при 130–140 °С і тиску $15 \cdot 10^5$ Па в молекули алканів входить нітрогрупа:



Реакція сульфування. Алкани, що мають у складі своїх молекул не менше 8 атомів Карбону, при слабкому нагріванні (при сильному відбувається окиснення) вступають в реакцію радикального заміщення з концентрованою сульфатною кислотою:

$$C_8H_{17}H + HO – SO_3H \rightarrow C_8H_{17} – SO_3H + H_2O.$$

Сульфохлорування. Реакція розроблена К. Рідом і В. Хорном (1936 р.) і полягає в тому, що на алкани (C_8–C_{10}) діють сумішшю сульфуру(IV) діоксиду і хлору. Каталізаторами найчастіше виступають пероксиди або УФ-випромінювання:

$$R – H + SO_2 + Cl_2 \rightarrow R – SO_2Cl + HCl.$$

алкілсульфохлорид

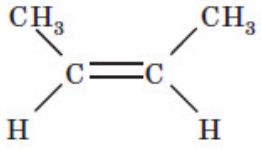
2. Ненасичені вуглеводні. Алкени.

Алкени – ненасичені вуглеводні, в молекулах яких між двома атомами Карбону є один подвійний зв'язок, їх часто називають вуглеводнями етиленового ряду, оскільки найпростішим представником є етилен $H_2C = CH_2$. Іноді їх називають *олефінами.*

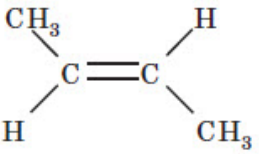
2.1. Ізомерія.

Для алкенів характерні два види ізомерії:

- *Структурна*, яка обумовлена ізомерією карбонового ланцюга (наприклад, бутен-1 і 2-метилпропен) та ізомерією положення подвійного зв'язку (бутен-1 і бутен-2).
- *Просторова* ізомерія, або *цис-транс*-ізомерія, обумовлена різним положенням замісників щодо площини подвійного зв'язку.



цис-бутен-2



транс-бутен-2

Ці два ізомери не можна перевести один в одного без обертання навколо подвійного зв'язку C=C, а це обертання вимагає його розриву й витрати великої кількості енергії, тому цис- і транс-ізомери являють собою різні індивідуальні речовини, які відрізняються одна від одної фізичними й хімічними властивостями. Алкени, в яких хоча б один з атомів Карбону при зв'язку C=C має два однакових замісники, не мають цис-транс-ізомерів.

Способи одержання. Алкени у вільному стані в природі зустрічаються дуже рідко. Для їх одержання використовують промислові і лабораторні способи.

- ***Крекінг алканів*** – основний промисловий спосіб їх одержання. Для цього беруть фракції нафти, що містять високомолекулярні алкани, і піддають крекінгу:

$$CH_3 - (CH_2)_8 - CH_3 \rightarrow CH_3 - (CH_2)_3 - CH_3 + CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3.$$

- ***Дегідрування алканів*** – промисловий спосіб одержання алкенів, сировиною для якого є ізомери алканів, а каталізатором – алюмохромокалієві галуни ($K_2O–Cr_2O_3–A1_2O_3$). Реакція протікає при високих температурах (560–620 °C):

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 + H_2$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH = CH - CH_3 + H_2$$

- ***Дегідратація спиртів*** (відщеплення води від спиртів) – лабораторний спосіб одержання алкенів. Дегідратацію проводять рідиннофазовим і парофазовим способами. При рідиннофазовому способі найчастіше

каталізатором є H_2SO_4 (інколи – H_3PO_4, Al_2O_3, $ZnCl_2$). Реакція протікає в дві стадії: спочатку утворюється алкілсульфатна кислота (естер), потім – алкен:

$$CH_3 – CH_2OH + HO – SO_3H \rightarrow CH_3 – CH_2 – O – SO_3H + H_2O$$

$$CH_3 – CH_2 – O – SO_3H \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2SO_4$$

• ***Дегалогенування дигалогенопохідних алканів.*** На дигалогенопохідні алканів діють цинковим пилом у спиртовому розчині при нагріванні:

$$\begin{matrix} CH_2–Br \\ | \\ CH_2–Br \end{matrix} + Zn \rightarrow CH_2 = CH_2 + ZnBr_2.$$

2.2. Фізичні властивості.

За фізичними властивостями алкени близькі до алканів, але мають більш низьку температуру кипіння і плавлення. Алкени (C_2–C_4) за нормальних умов – гази, C_5–C_{17} – рідини, решта – тверді речовини. Всі алкени нерозчинні у воді, але розчинні в полярних органічних розчинниках.

2.3. Хімічні властивості.

Хімічні властивості визначаються наявністю подвійного зв'язку між двома атомами Карбону в молекулі алкену. Атом Карбону в алкенах знаходиться в Sp^2-гібридному стані. Гібридні орбіталі утворюють σ-зв'язки з атомами Гідрогену і між атомами Карбону. Негібридні орбіталі (р-електрони) утворюють π-зв'язок між атомами Карбону, вони знаходяться в площині, яка перпендикулярна площині де розташовані σ-зв'язки.

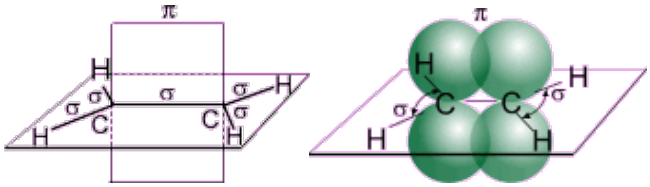


Рис. 10. Утворення подвійного зв'язку в молекулі етилену

При розриві π-зв'язку, по місцю розриву, відбувається приєднання атомів і атомних груп, внаслідок чого утворюється насичена сполука.

Таким чином, для алкенів характерні: **реакції приєднання** (полімеризації), окиснення.

Реакції приєднання:

Реакція галогенування. Здатність до взаємодії алкенів з галогенами зменшується в ряду Cl > Br > I. Реакція протікає за електрофільним механізмом.

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - \underset{\underset{Br}{|}}{CH}$$

Приєднання галогеноводнів. Реакція відбувається за **правилом В. Марковнікова** (1896 р.): *При взаємодії галогеноводнів з несиметричними молекулами алкенів Гідроген приєднується за місцем подвійного зв'язку, переважно до того атому Карбону, біля якого є більше атомів Гідрогену (до найбільш гідрогенізованого), а атом галогену – до атому Карбону, біля якого менше атомів Гідрогену або зовсім їх немає.*

$$CH_3 - CH = CH_2 + HC1 \rightarrow CH_3 - \underset{\underset{C1}{|}}{CH} - CH_3.$$

Реакція гідратації. Приєднання води призводить до утворення спиртів. Сировиною є гази крекінгу і коксовий газ, каталізатором – найчастіше H_2SO_4, інколи – тверді каталізатори.

$$CH_2 = CH_2 + HO - SO_3H \rightarrow CH_3 - CH_2 - O - SO_3H$$

$$CH_3 - CH_2 - O - SO_3H + HOH \rightarrow CH_3 - CH_2 - OH + H_2SO_4$$

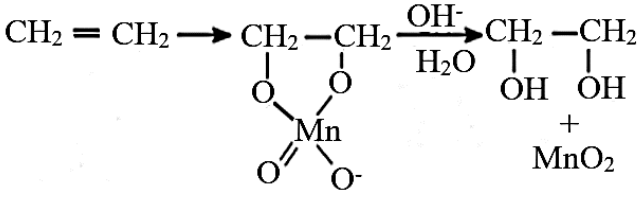
Реакції окиснення алкенів проходять різними способами. Розрізняють повне та часткове окиснення.

а) Повне окиснення (горіння) – енергійне окиснення киснем повітря, яке призводить до повного руйнування молекули алкену з утворенням диоксиду Карбону(IV) і води:

$$CH_2 = CH_2 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O.$$

б) Часткове окиснення – відбувається при дії розчину $KMnO_4$ в нейтральному або слабо лужному середовищі.

Дану реакцію називають ***реакцією В. Вагнера*** (1886 р.), це якісна реакція на подвійний зв'язок. В результаті реакції розчин перманганату калію знебарвлюється або стає бурим (при надлишку $KMnO_4$ утворюється бурий осад MnO_2,). Окиснення етилену в таких умовах призводить до утворення двоатомного спирту етиленгліколю:



3. Ненасичені вуглеводні. Алкіни.

Алкіни – ненасичені вуглеводні, в молекулах яких є один потрійний зв'язок між атомами Карбону, їх часто називають вуглеводнями ацетиленового ряду.

3.1. Способи одержання.

З усіх відомих алкінів найбільше значення для хімічної промисловості має ацетилен, в меншій мірі інші представники. Для одержання алкінів найчастіше використовують такі способи:

Одержання ацетилену з карбіду кальцію (Ф. Велер, 1862 р.). Реакція відбувається в дві стадії: спочатку одержують карбід кальцію. Для цього в електропечах при температурі ~ 2500 °С нагрівають суміш вугілля (коксу) і негашеного вапна, на другій стадії додають воду:

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO,$$

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow HC \equiv CH + Ca(OH)_2.$$

Метод піролізу нафтопродуктів або горючих газів:

$$2\ CH_4 \rightarrow HC \equiv CH + 3H_2.$$

Метод прямого синтезу алкінів з Гідрогену і Карбону (П. Бертло, 1862 р.) широко використовується в промисловості:

$$2C + 2H \rightarrow HC \equiv HC.$$

Взаємодія дигалогенопохідних алканів із спиртовим розчином лугу – загальний спосіб одержання алкінів, особливо гомологів ацетилену:

$$CH_3–CH_2–\underset{|}{\overset{Br}{CH}}–\underset{|}{\overset{Br}{CH}}–CH_3 + 2NaOH \rightarrow CH_3–CH_2–C \equiv C–CH_3 + 2NaBr + 2H_2O.$$

Алкілування ацетиленідів металів:

$$HC \equiv CH + NaNH_2 \rightarrow HC \equiv C – Na,$$

$$HC \equiv C – Na + CH_3 – CH_2 – Br \rightarrow HC \equiv C – CH_2 – CH_3.$$

3.2. Хімічні властивості.

Визначаються нестійкістю потрійного зв'язку. Атом Карбону в алкінах знаходиться в стані Sp-гібридизації. За рахунок гібридних орбіталей утворюються σ-зв’язки між атомами Гідрогену і Карбону та між атомами Карбону. Негібридні орбіталі (2 р-електрони) утворюють два π-зв’язки між атомами Карбону, які знаходяться у двох взаємно перпендикулярних площинах:

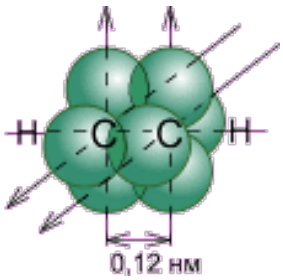


Рис. 11. Утворення потрійного зв’язку в молекулі ацетилену

Для алкінів характерні реакції **приєднання та заміщення**.

- ***Реакції приєднання:***

Реакція гідрування. Проходить легко в присутності каталізаторів (Ni, Pt, Pb) при нагріванні. При цьому спочатку розривається один π-зв’язок, потім другий. На першій стадії алкін гідрується до алкену, а на другій швидко перетворюється на алкан:

$$CH_3 – C \equiv CH + H_2 \rightarrow CH_3 – CH = CH_2,$$

$$CH_3 – CH = CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 – CH_2 – CH_3.$$

Приєднання галогенів. Атоми галогенів приєднуються за місцем потрійного зв'язку молекул алкінів з утворенням дигалогенопохідних. Електрофільне приєднання галогенів до алкінів проходить у дві стадії, які відрізняються між собою за швидкістю:

$$HC \equiv CH + Br_2 \rightarrow CHBr = CHBr \text{ (1,2-дибромоетен)},$$

$$CHBr = CHBr + Cl_2 \rightarrow CHBr_2 – CHBr_2 \text{ (1,1,2,2-тетрабромоетан)}.$$

Галогенування алкінів проходить як транс-приєднання. Знебарвлення жовто-бурого забарвлення бромної води є якісною реакцією на потрійний зв’язок.

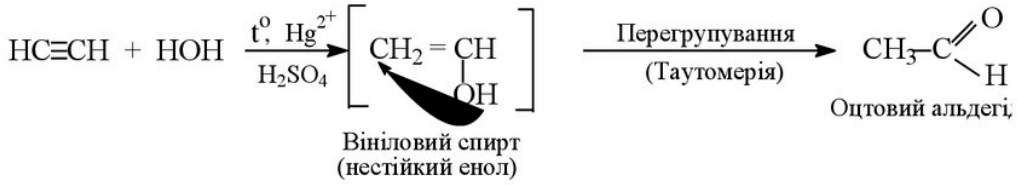
Реакція гідрогалогенування. Алкіни легко взаємодіють з галогеноводнями за місцем розриву потрійного зв’язку, приєднання відбувається за правилом В. Марковнікова в транс-положення:

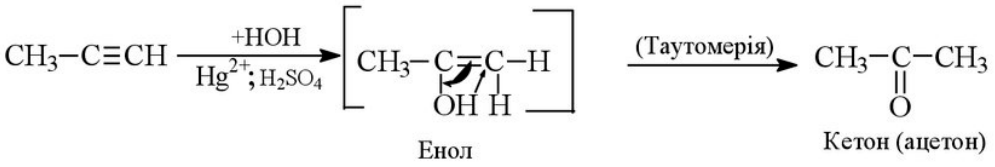
$$CH_3 – C \equiv CH_2 + HCl \rightarrow CH_3 – CCl = CH_2 \text{ (2-хлоропропен)},$$

$$CH_3 – CCl = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3 – CCl_2 – CH_3 \text{ (2,2-дихлоропропан)}.$$

За даною реакцією у промисловості добувають вінілхлорид, який є вихідною речовиною для добування полівінілхлориду (ПВХ).

Реакція гідратації. Розроблена М. Г. Кучеровим (1881 р.), який встановив, що при дії на ацетилен водою в присутності каталізаторів ($HgSO_4$ або $Hg(NO_3)_2$), розривається потрійний зв’язок, приєднується молекула води і утворюється оцтовий альдегід:





Всі інші алкіни в таких же умовах утворюють кетони.

Приєднання гідрогенціаніду. Ацетилен в присутності каталізаторів вступає в реакцію приєднання гідрогенціаніду, внаслідок чого утворюється акрилонітрил – мономер, з якого шляхом полімеризації одержують деякі види синтетичних каучуків і синтетичних волокон типу нітрону:

$$HC \equiv CH + HCN \rightarrow H_2C = CH - CN.$$

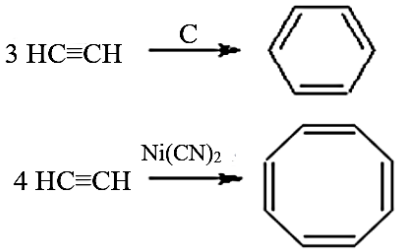
акрилонітрил

Приєднання спиртів (***реакція О. Є. Фаворського***, 1906 р.). При взаємодії зі спиртами, наявності каталізатора (КОН) та підвищених температурі і тиску утворюються алкілвінілові етери, полімери, які широко використовуються в різних галузях господарства, техніці й побуті:

$$HC \equiv CH + HO–C_2H_5 \rightarrow H_2C = CH–O–C_2H_5$$

вінілетиловий етер

Полімеризація алкінів з утворенням циклів. При пропусканні ацетилену над активованим вугіллям відбувається тримеризація ацетилену з утворенням бензену (М. Д. Зелінський, Б. О. Казанський, 1901–1936 р.), а при використанні ціаніду нікелю $Ni(CN)_2$ – тетрамеризація з утворенням циклооктатетраєну (В. Реппе, 1049 р.):



- ***Реакції заміщення*** (одержання ацетиленідів):

Атом Гідрогену, що розташований біля атома Карбону з потрійним зв'язком, рухливий і легко вступає в реакцію заміщення на атоми металу з утворенням ацетиленідів:

$H - C \equiv C - H + Ag_2O \rightarrow Ag - C \equiv C - Ag + H_2O$

арґентум(I) ацетиленід

$CH \equiv CH + 2NaNH_2 \rightarrow 2NH_3 + Na - C \equiv C - Na$

натрій ацетиленід

$2HC \equiv CH + 2K \rightarrow 2HC \equiv C - K + H_2$

калій ацетиленід

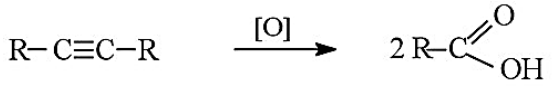
$CH \equiv CH + 2[Cu(NH_3)_2]OH \rightarrow 4NH_3 + 2H_2O + Cu - C \equiv C - Cu$

купрум(I) ацетиленід.

Наведені хімічні реакції використовуються в лабораторному аналізі для виявлення в органічних сполуках потрійного зв'язку.

Реакція окиснення. Алкіни легко вступають в реакції окиснення. Ацетилен і його гомологи легко окислюються різними окисниками ($KMnO_4$ (pH < 7), $K_2Cr_2O_7$ pH > 7, O_3 та ін.). Будова продуктів окиснення залежить від природи окисників і умов проведення реакцій.

Так, взаємодію алкінів з $KMnO_4$ вважають за реакцію відкриття потрійного зв'язку. При цьому зникає фіолетове забарвлення і утворюється коричневий або бурий осад (якщо в розчині був надлишок $KMnO_4$, утворюється MnO_2):



4. Дієнові вуглеводні (алкадієни).

Дієнові вуглеводні (алкадієни) – це ненасичені вуглеводні, що містять два подвійних карбон-карбонові зв'язки.

Залежно від взаємного розташування подвійних зв'язків дієни поділяються на три типи:

1) дієни з ***кумульованими*** зв'язками, наприклад, пропадієн $CH_2=C=CH_2$;
2) дієни з ***ізольованими*** зв'язками, наприклад, пентадієн-1,4 $CH_2 = CH–CH_2–CH = CH_2$;
3) дієни зі ***спряженими*** зв'язками, наприклад, бутадієн-1,3 $CH_2 = CH–CH = CH_2$.

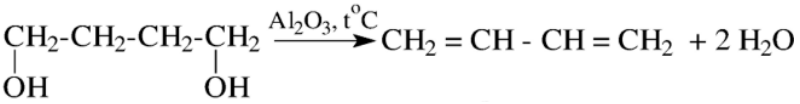
Способи одержання аналогічні алкенам, але відповідну реакцію треба проводити двічі.

- Дія спиртового розчину лугу:

$$H_2C=CH-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + NaOH_{\text{спирт р-р}} \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2C=CH-CH=CH_2 + NaCl + H_2O$$

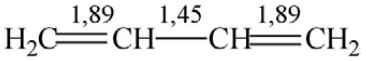
- Дегідратація спиртів:



Фізичні властивості алкадієнів. Дивініл (бутадієн-1,3) та ізопрен (2-метил-1,3-бутадієну) за звичайних умов – газоподібні речовини з неприємним запахом. Ізопрен (2-метилбутадієн-1,3) та інші найпростіші алкадієни – леткі рідини. Звичайні закономірності зміни фізичних властивостей, які характерні для гомологічних рядів вуглеводнів, властиві і для дієнових вуглеводнів. Для алкадієнів зі спряженими подвійними зв'язками характерні аномально високі показники заломлення світла.

Хімічні властивості. Дієни з ізольованими або кумульованими подвійними зв'язками поводять себе, як звичайні алкени. Приєднання проходить окремо, за кожним подвійним зв'язком. При цьому на одну молекулу дієну можуть витрачатися дві молекули реагенту (H_2, Hal_2, HHal та ін.).

Найбільше значення мають дієни зі спряженими зв'язками. Особливості їх властивостей зумовлені хімічною будовою їх молекул. Атоми Карбону в молекулі бутадієну-1,3 знаходяться в Sp^2 – гібридному стані, тобто, у кожного атому Карбону є три гібридизовані атомні орбіталі (1 s-атомна орбіталь і 2 p-атомні орбіталі) і одна не гібридизована p_z-атомна орбіталь, яка приймає участь у утворенні π-зв'язку. p-орбіталі всіх атомів Карбону перекриваються одна з одною не тільки між атомами C_1–C_2 та C_3–C_4, але і також між C_2–C_3. Звідси видно, що зв'язок між другим і третім атомами Карбону не є простим σ-зв'язком. В молекулі відсутні, в класичному розумінні, одинарні й подвійні зв'язки, а спостерігається делокалізація електронів, тобто рівномірний розподіл π-електронної густини по всій молекулі з утворенням єдиної π-електронної хмари:



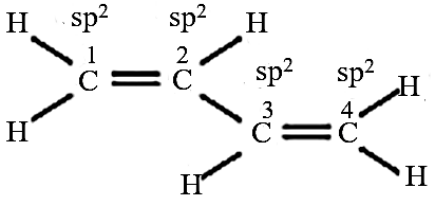


Рис. 12. Схематичне зображення молекули бутадієну-1,3

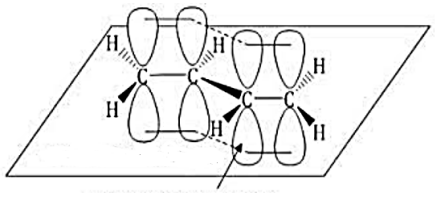


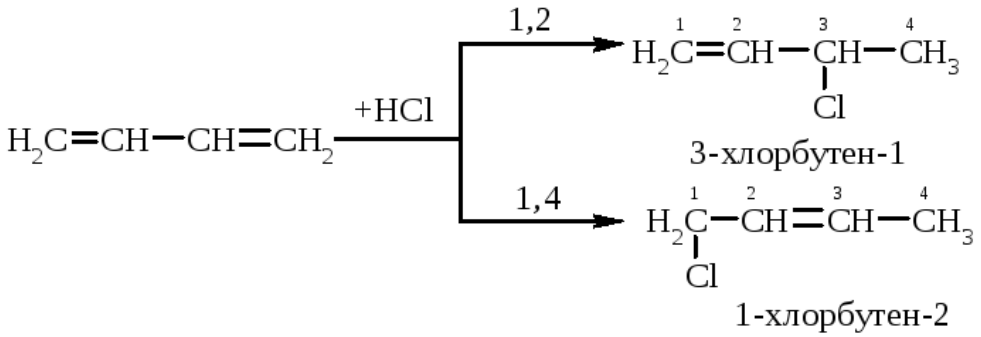
Рис. 13. Утворення делокалізованої системи внаслідок перекриття p-атомних орбіталей

Таким чином, молекула бутадієну-1,3 має систему спряжених подвійних зв'язків. Така особливість будови дієнових вуглеводнів робить їх здатними

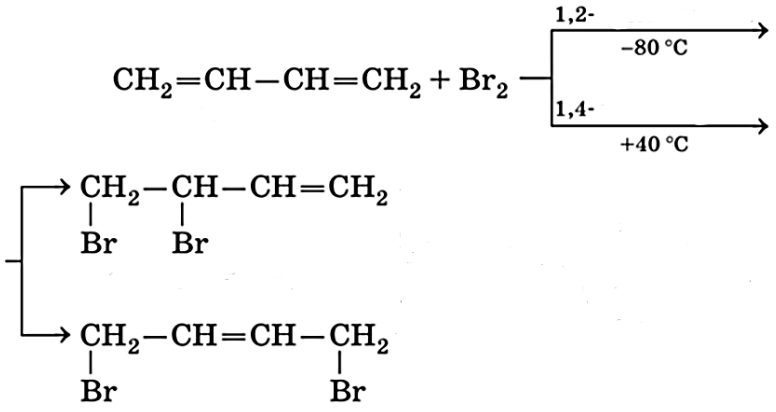
приєднувати різні реагенти не тільки до сусідніх атомів Карбону 1,2- або 3,4-приєднання, але і до двох кінцевих атомів Карбону спряженої системи (1,4-приєднання) з утворенням подвійного зв'язку між C_2–C_3 атомами Карбону. За низьких температур і в неполярних розчинниках приєднання відбувається, переважно, у положення 1,2, а при підвищених температурах і в полярних розчинниках – в положення 1,4, оскільки цей ізомер більш термодинамічно стійкий.

Реакції приєднання:

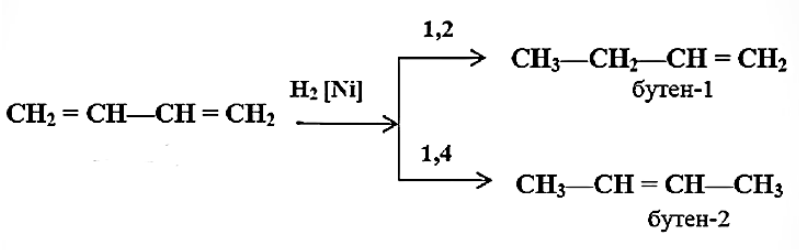
- ***Приєднання галогеноводнів.*** Приєднання електрофільних реагентів (HHal, HNO_3, H_2SO_4, H_2O) відбувається подібно до галогенування:



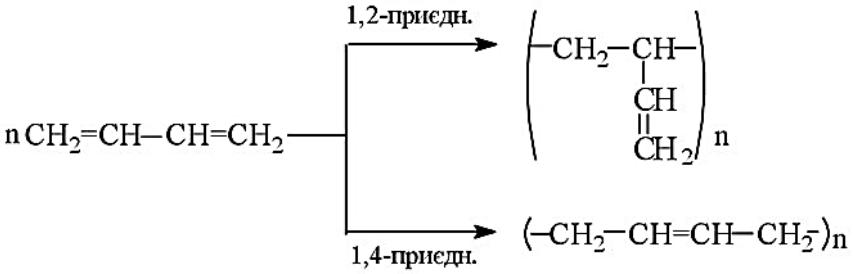
- ***Галогенування:***



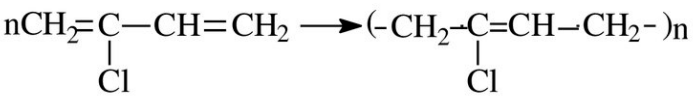
- ***Гідрогенізація:***



Полімеризація. 1,3-Алкадієни легко полімеризуються, головним чином, шляхом 1,4-приєднання. Полімеризація 1,3-алкадієнів, в залежності від умов проведення, а також природи каталізатора, може відбуватися за вільнорадикальним або іонним механізмом. В результаті утворюються полімери – каучуки, які мають широке використання в промисловості й побуті. Вперше промислове виробництво синтетичного каучуку було здійснено у 1932 році.



Одержання хлоропренового каучуку (неопрену):



ЛЕКЦІЯ ІІІ

ТЕМА: АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (АРЕНИ)

Мета: Сформувати уявлення про представників одно- та багатоядерних аренів, важливих для живих організмів; засвоїти номенклатуру, види ізомерії, способи отримання, хімічні властивості ароматичних сполук.

Навчальні питання:

1. Класифікація аренів.
2. Одноядерні арени. Ізомерія вуглеводнів ряду бензену.
3. Способи отримання аренів.
4. Фізичні властивості аренів.
5. Особливості хімічних властивостей ароматичних сполук. Реакції електрофільного заміщення (нітрування, галогенування; алкілування; ацилування).
6. Правило орієнтації в бензеновому кільці. Замісники першого та другого роду. Узгоджена та неузгоджена орієнтації у бензеновому кільці.
7. Багатоядерні ароматичні сполуки, їх класифікація.

1. Поняття ароматичності карбоциклічних сполук. Класифікація аренів.

Арени або ароматичні вуглеводні – органічні сполуки, молекули яких містять один або декілька циклів з 6 атомів Карбону – бензенове кільце. Бензен та його багаточисленні похідні відносяться до ароматичних сполук і проявляють характерні властивості:

- Схильність до реакцій заміщення, а не приєднання (незважаючи на формальну ненасиченість).
- Висока стійкість ароматичних сполук.
- Делокалізація π-електронів в системі. Наявність єдиної замкнутої системи шести π-електронів в молекулі ароматичної сполуки – головна ознака ароматичності. Це обумовлює всі найважливіші фізичні та хімічні властивості сполук бензену та його гомологів.

Класифікація аренів. За кількістю бензенових кілець арени поділяють на:

1. Одноядерні арени (бензен та його похідні);
2. Багатоядерні арени.

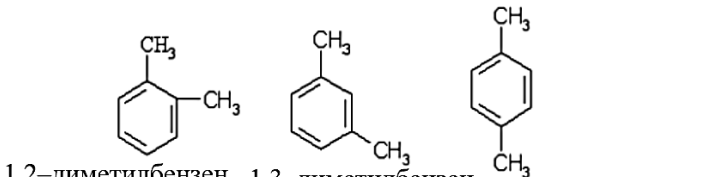
2. Одноядерні арени. Ізомерія вуглеводнів ряду бензену.

До одноядерних аренів належать бензен та його похідні. Їх назви за систематичною номенклатурою будують з назви вуглеводневого радикала (префікс) і слова *бензен* (корінь):

$C_6H_5 – CH_3$	$C_6H_5 – C_2H_5$	$C_6H_5 – C_3H_7$
метилбензен	етилбензен	пропілбензен

Якщо радикалів два або більше, їх положення вказується за номерами атомів Карбону в кільці або за допомогою префіксів: *орто- (о-)* замісники розташовані біля сусідніх атомів Карбону, тобто 1,2-; *мета- (м-)* замісники знаходяться через один атом Карбону (1,3-); *пара- (п-)* замісники – на протилежних сторонах кільця (1,4-).

Наприклад:



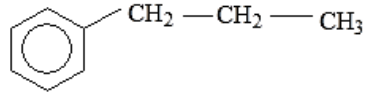
1,2–диметилбензен (*орто*-диметилбензен)

1,3–диметилбензен (*мета*-диметилбензен)

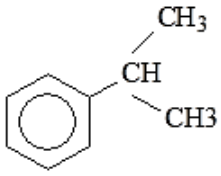
1,4–диметилбензен (*пара*-диметилбензен)

Ароматичні одновалентні радикали мають загальну назву «*арил*». З них найбільш поширені в номенклатурі органічної сполук два: C_6H_5- (*феніл*) і $C_6H_5CH_2$- (*бензил*).

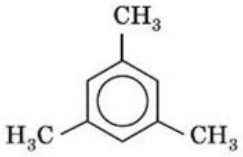
Ізомерія вуглеводнів ряду бензену. Для одноядерних аренів характерне явище структурної ізомерії, яке пов'язане с положенням замісників в бензеновому кільці та їх будовою, наприклад:



Пропілбензен



Ізопропілбензен



1,3,5-триметилбензен

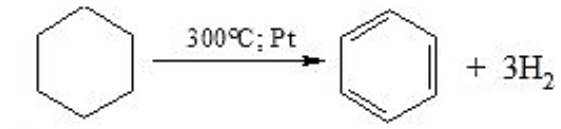
3. Способи отримання аренів.

Арени дуже поширені у природі. Вони є складовою частиною кам'яновугільної смоли, яку одержують після сухої перегонки кам'яного вугілля (коксування). Арени входять до складу багатьох сортів нафти та інших природних продуктів (бальзамів, смол тощо).

1. Отримання з природної сировини. Сухою перегонкою кам'яного вугілля одержують кам'яновугільну смолу або кам'яновугільний дьоготь, з якого шляхом фракційної перегонки одержують ряд аренів, у тому числі: толуен, нафтален, антрацен, фенатрен. Близько 60 % аренів одержують з деяких сортів нафти шляхом фракційної перегонки.

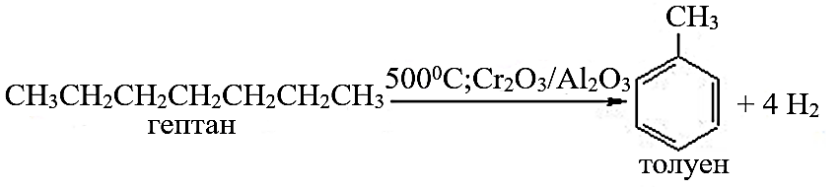
2. Синтетичні методи отримання:

- **Метод дегідрування циклогексану**:



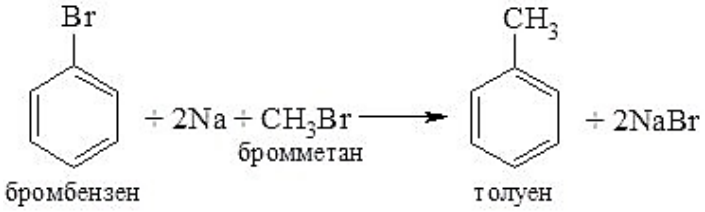
циклогексан бензен

- **Метод дегідроциклізації гептану** (каталізатори – оксиди хрому, молібдену і ванадію):

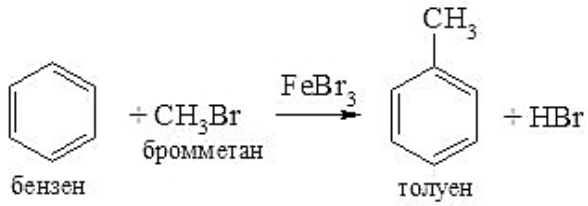


гептан толуен

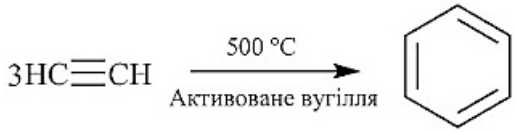
- **Реакція В'юрца-Фіттіга**. Розроблена Р. Фіттігом (1864 р.), який скористався принципами реакції В'юрца для одержання гомологів метану:



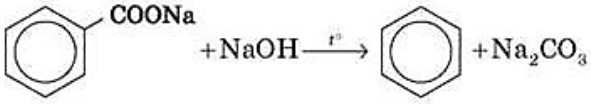
- **Синтез Фріделя-Крафтса** (1877 р.). Спосіб одержання гомологів бензену взаємодією бензену (або будь-якого іншого арену) з хлоралкілом у присутності каталізатора – безводного алюмінію хлориду, феруму броміду і т. ін.:



- **Реакція Зелінського і Казанського** (синтез з ацетилену при пропусканні його через нагріте активоване вугілля):



- **Декарбоксилювання карбонових кислот.** Для отримання чистих ароматичних вуглеводнів часто користуються реакцією відщеплення CO_2 від ароматичних кислот при нагріванні їх солей з їдкими лугами та вапном:



4. Фізичні властивості аренів.

Фізичні властивості:

- Нижчі члени гомологічного ряду бензену найчастіше – рідини з характерним запахом.
- З підвищенням молекулярної маси збільшується температура кипіння, *орто*-ізомери зазвичай киплять при більш високій температурі, ніж *пара*-ізомери.

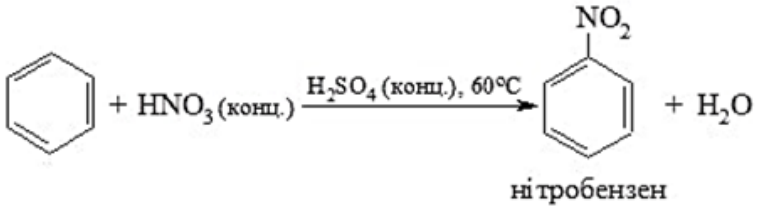
Одноядерні арени – безбарвні леткі рідини з густиною 0,8–0,9 г/мл, нерозчинні у воді, але добре розчинні у малополярних розчинниках.

5. Особливості хімічних властивостей ароматичних сполук.

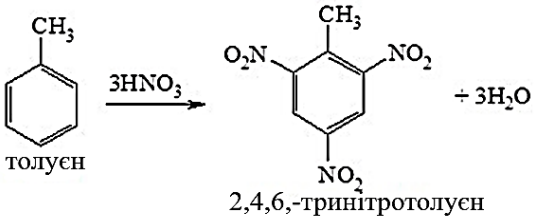
За *хімічними властивостями* арени відрізняються від насичених і ненасичених вуглеводнів. Це пояснюється особливостями будови бензенового кільця. Для них найбільш характерні реакції, що відбуваються зі збереженням ароматичності системи, а саме, *реакції заміщення* атомів Гідрогену, пов'язаних з циклом. Наявність областей підвищеної р-електронної густини з обох боків ароматичного кільця призводить до того, що бензенове кільце є нуклеофілом і здатне до взаємодії з електрофільним агентом. Таким чином, для ароматичних сполук найбільш типові реакції *електрофільного заміщення* (S_E), але можливі й реакції приєднання та окиснення, які відбуваються досить складно.

Реакції заміщення Гідрогену бензенового ядра.

Нітрування – типова реакція електрофільного заміщення, для якої характерно утворення π- і σ-комплексів. Каталізатором і дегідратаційним засобом є концентрована H_2SO_4, агентом, що спричиняє нітрування, – концентрована HNO_3:

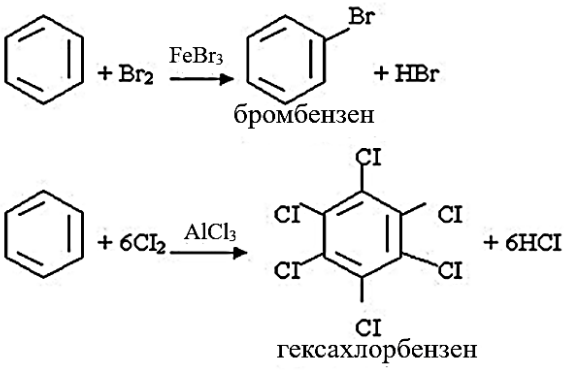


Гомологи бензену нітруються легше. Особливе значення має одержання тринітротолуену, або тротилу. Його часто називають толом і добувають нітруванням толуену:

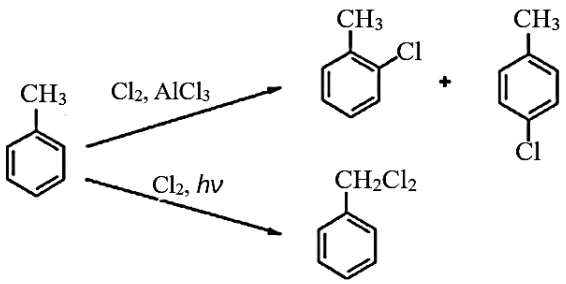


Реакція заміщення толуену протікає значно легше, ніж у випадку бензолу, оскільки метильна група суттєво активує бензольне ядро.

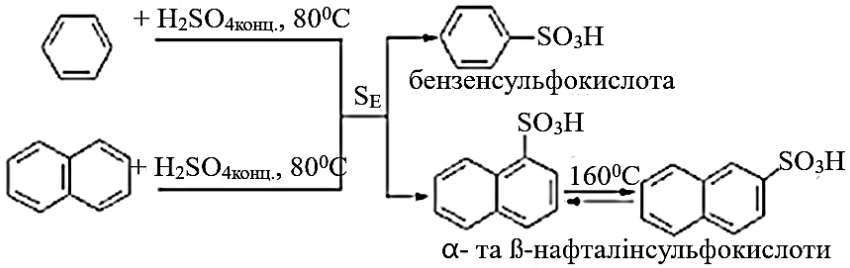
Галогенування відбувається в присутності каталізаторів ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $FeBr_3$, $AlBr_3$, $ZnCl_2$), Хлор і Бром можуть вступати в реакцію галогенування при кімнатній температурі:



При дії Хлору або Брому на гомологи бензену в присутності каталізаторів заміщується Гідроген бензенового кільця. Якщо цю реакцію проводити без каталізатора при нагріванні або дії сонячного світла, відбувається заміщення Гідрогену в радикалі бокового ланцюга (реакція протікає за радикальним механізмом):

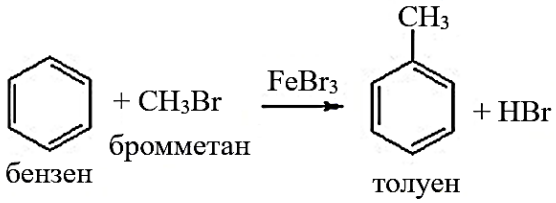


Реакція сульфірування, як правило, відбувається при нагріванні арену з концентрованою H_2SO_4 або олеумом (може бути і зворотною):

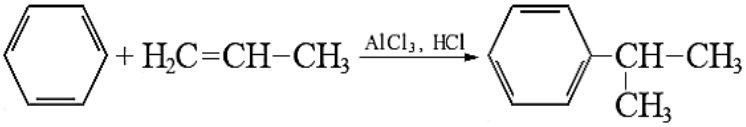


Реакції алкілування, тобто введення в молекулу арену радикалів або одержання з бензену його гомологів, протікає в двох напрямках:

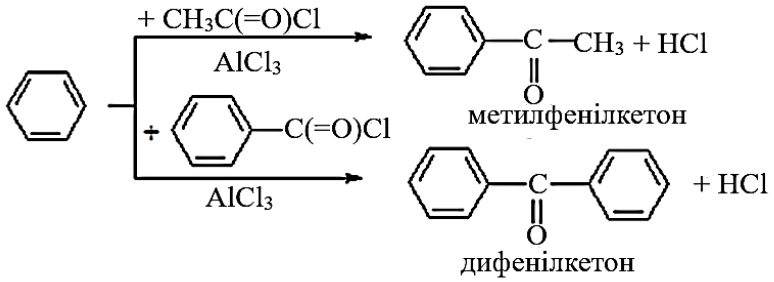
• алкілування бензену галоїдними алкілами в присутності каталізатора $AlCl_3$ – ***реакція Фріделя-Крафтса***:



• алкілування бензену алкенами (каталізатори $AlCl_3$, H_3PO_4 або BF_3). Застосовують для промислового одержання з бензену газів крекінгу етилбензену і пропілбензену (кумену):



Реакції ацетилування (ацилування) бензенового ядра проводять, діючи на бензен хлорангідридами або ангідридами карбонових кислот (каталізатори $AlCl_3$ або кислоти Люїса), при ацилюванні утворюються σ- і π-комплекси.



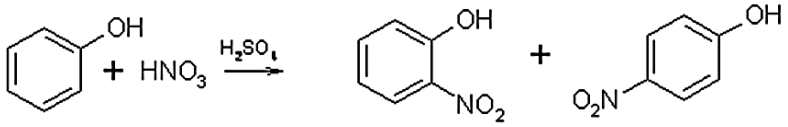
6. Правило орієнтації в бензеновому ядрі. Замісники першого та другого роду. Узгоджена та неузгоджена орієнтації у бензеновому кільці.

Реакції заміщення в аренах можуть відбуватися з входженням в бензенове кільце одного, двох і більше замісників. Встановлено, що замісники, які присутні в бензеновому кільці, впливають на місце розташування наступних замісників, які входять до нього в процесі вторинного заміщення.

За спрямовуючою (або орієнтуючою) дією замісники поділяють на дві групи:

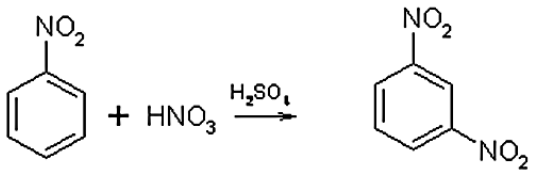
▪ ***Замісники першого роду*** (електронодонорні) – спрямовують наступний замісник в *орто*- і *пара*-положення. До таких замісників належать: радикали, галогени, різні атомні групи (розташовані в порядку зростання орієнтуючої дії):

$$–Hal < OH^- < –CH_2R < –CHR_2 < –R < –H < –NH_2, \text{ тощо.}$$



• ***Замісники другого роду*** (електроноакцепторні) – спрямовують входження в бензенове ядро наступних замісників у реакціях електрофільного заміщення в *мета*-положення. До таких замісників належать (розташовані в порядку зростання впливу на процеси вторинного заміщення):

$$–COOR < –COOH < –COH < –SO_3H < –CN < –NO_2, \text{ тощо.}$$

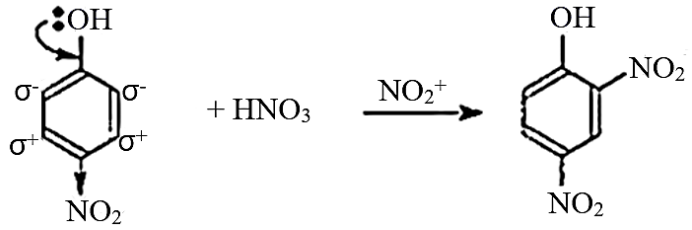


Узгоджена та неузгоджена орієнтації в бензеновому кільці. Для двозаміщених аренів правила заміщення складніші. Місце вступу третього замісника визначається існуванням узгодженої орієнтації або неузгодженої.

Якщо, під впливом замісників, знаки ефективних зарядів на атомах Карбону бензенового кільця збігаються, то орієнтація називається **узгодженою**, якщо не збігаються, то орієнтація називається **неузгодженою**.

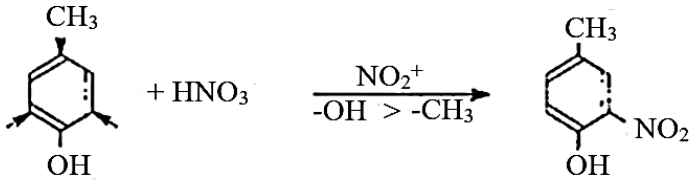
У разі наявності замісників I та II роду узгоджена орієнтація спостерігається при їх розташуванні в *орто*- і *пара*-положеннях, а неузгоджена – при *мета*-положенні. При неузгодженому варіанті місце вступу третього замісника визначається в основному природою замісника I роду.

Приклад узгодженої орієнтації:

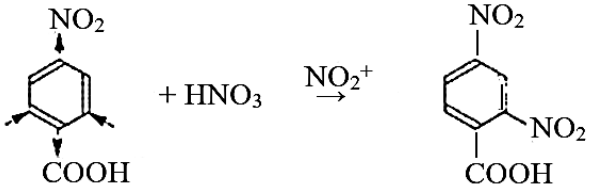


У випадку двох замісників I роду, розташованих при неузгодженому варіанті орієнтації в *орто*- і *пара*-положеннях, вступ третього замісника визначається переважно силою замісників.

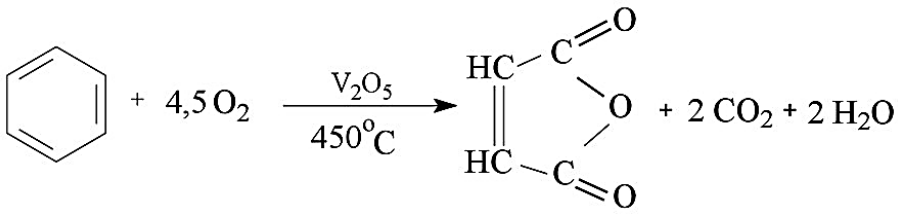
$$NH_2 > OH > OR > NHCOCH_3 > OCOCH_3 > CH_3 > Cl > Br > I$$



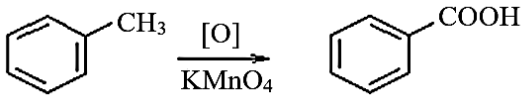
У випадку двох замісників II роду при їх розташуванні в *орто*- і *пара*-положеннях (неузгоджений варіант) місце вступу нової групи визначається сильнішим за орієнтуючою дією замісником або замісником, що проявляє меншу дезактивуючу дію: $COOH > SO_3H > CN > NO_2$.



Реакції окиснення. Бензенове кільце стійке до дії окисників. Бензен не окислюється розбавленою нітратною кислотою і перманганатом калію. Ядро може окислюватися лише сильними окисниками (наприклад, хромовою сумішшю) в присутності каталізаторів (V_2O_3) і при високій температурі (350–450 °С), утворюється малеїновий ангідрид:

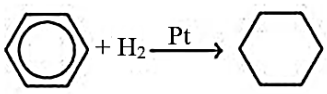


При дії окисників на гомологи бензену окислюється бічний ланцюг. Незалежно від довжини бічного ланцюга він дає карбоксильну групу:

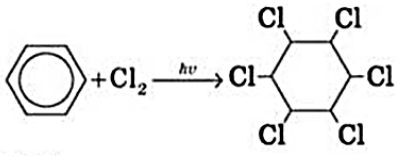


Реакції приєднання. Арени важко вступають в реакції приєднання. За особливих умов вони можуть приєднувати Гідроген і галогени. Приєднання Гідрогену, або гідрування аренів, відбувається при наявності деяких каталізаторів (Pt, Ni, Pd), підвищенні температури і тиску. Галогенування аренів здійснюють при прямому сонячному світлі або УФ-опромінюванні:

- Одержання циклогексану:



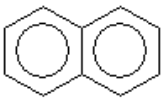
- Одержання гексахлорциклогексану (гексахлорану):



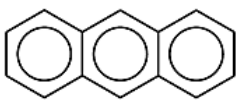
7. Багатоядерні ароматичні сполуки, їх класифікація.

Розрізняють:

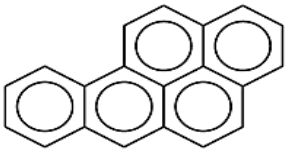
- арени з конденсованими ядрами (нафталін, антрацен, бензпірен);
- арени з неконденсованими ядрами (дифеніл, дифенілметан, трифенілметан):



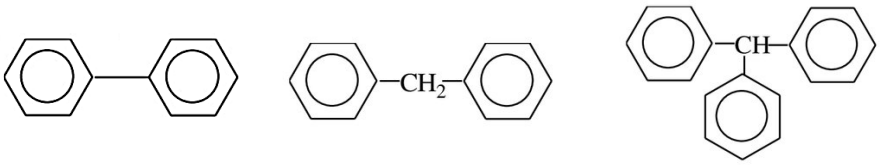
Нафталін



Антрацен



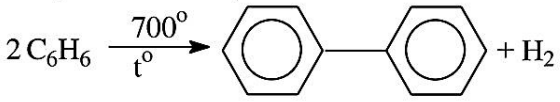
Бензпірен

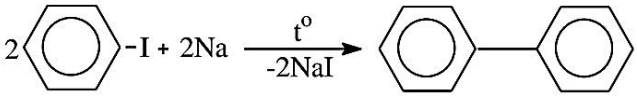


Дифеніл Дифенілметан Трифенілметан

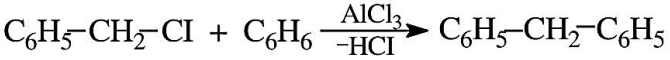
Способи отримання:

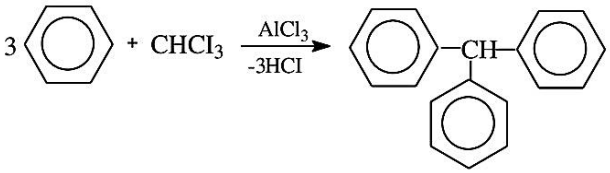
1. Дифеніл отримують піролізом бензену або взаємодією галогенопохідних бензену з металами:



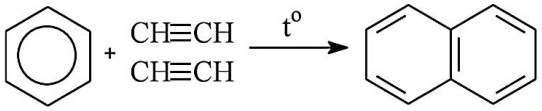


2. Дифенілметан і трифенілметан отримують за реакцією Фріделя-Крафтса:





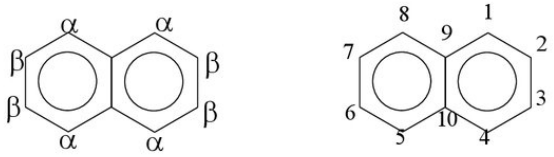
3. Нафтален отримують за реакцією конденсації бензену й ацетилену:



Хімічні властивості. Основний тип реакцій багатоядерних аренів – реакції заміщення.

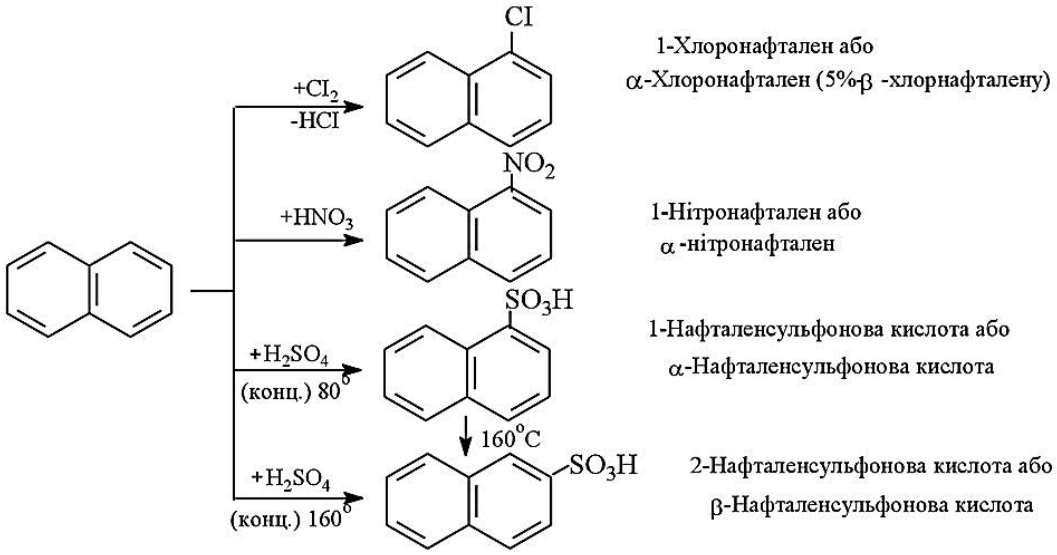
Багатоядерні арени з конденсованими ядрами. Нафталін, антрацен та фенантрен вступають в реакції електрофільного заміщення легше, ніж бензен.

Для нафталену крім реакцій електрофільного заміщення можливі також реакції приєднання, які проходять легше, ніж для бензену. Реакції заміщення для нафталену проходять переважно за участю α-атому Карбону.



Положення 1, 4, 5, 8 називають α-, а 2, 3, 6, 7 – ß-.

Реакції електрофільного заміщення:



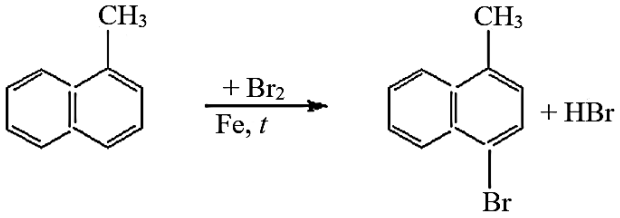
Правило орієнтації в нафталені. Положення нового замісника в реакціях заміщення нафталену визначається:

а) орієнтуючим впливом вже наявних замісників у нафталені;

б) відмінностями в реакційній здатності α- та ß-положень у нафталені.

Якщо в одному з кілець у нафталені є замісник I роду, то новий замісник вступає в те ж кільце в:

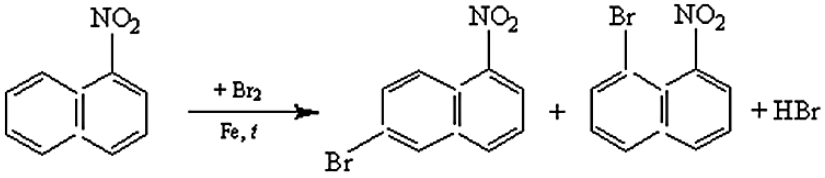
- якщо орієнтуючий заступник знаходиться в α-положенні, новий заступник спрямовується переважно в положення 4:



- якщо орієнтуючий замісник знаходиться в ß-положенні, то електрофільна атакуюча частинка спрямовується в положення 1.

Якщо в одному з кілець нафталену знаходиться замісник II роду, то електрофільна частинка буде орієнтована в сусіднє кільце:

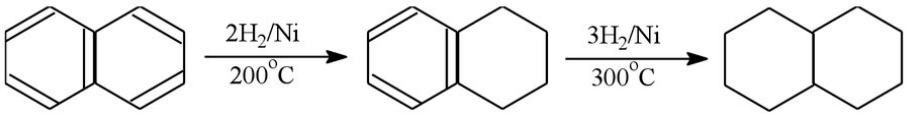
- якщо замісник II роду знаходиться в α-положенні, то електрофільна частинка буде спрямована в положення 6, 8:



• якщо замісник ІІ роду знаходиться в ß-положенні, то електрофільна частинка буде орієнтована в положення 5, 7.

Реакції приєднання:

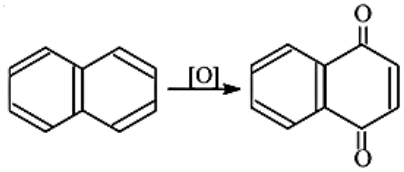
Внаслідок нерівномірного розподілу π-електронної густини, нафтален більш ненасичений, ніж бензен і легше гідрується в присутності каталізаторів:



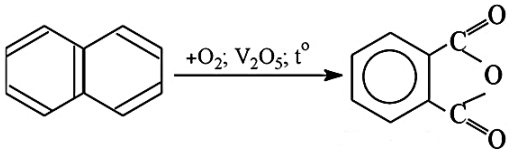
1,2,3,4-тетрагідронафтален (тетралін) декагідронафтален (декалін)

Реакції окиснення:

Окиснення м'якими окисниками призводить до утворення α-нафтохінону:



Каталітичне окиснення киснем повітря при високій температурі дає фталевий ангідрид:

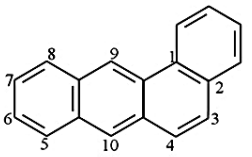


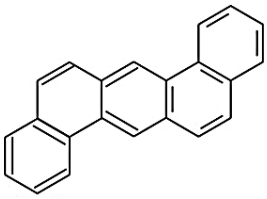
Нафтален – вихідна речовина для одержання багатьох барвників, стимуляторів росту рослин, інсектицидів, медикаментів. З нафталену одержують фталеву кислоту (всі три її ізомери) – важливу сировину для виробництва лікарських засобів і синтетичних волокон.

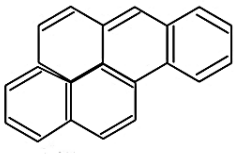
Антрацен може окислюватися в антрахінон – вихідну речовину для одержання багатьох барвників.

Особливе місце серед багатоядерних аренів з конденсованими ядрами належить канцерогенним речовинам. **Канцерогенні речовини** – хімічні сполуки, які за певних умов, діючи на організм людини і тварин, обумовлюють утворення

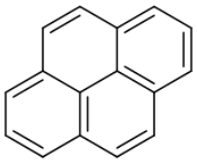
злоякісних пухлин. Більшість таких речовин – багатоядерні арени, похідні 1,2-бензантрацену, пірену і хризену:

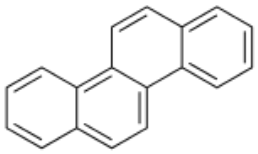






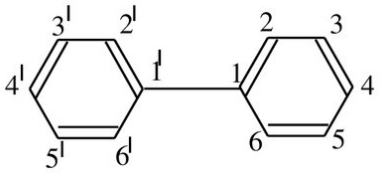
1,2-бензантрацен 1,2,5,6-дибензантрацен бензапірен





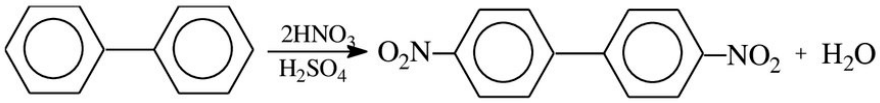
пірен хризен

Багатоядерні арени з неконденсованими ядрами. Для них також властиві реакції електрофільного заміщення. Представники даного класу сполук широко використовуються у виготовлені органічних барвників (малахітового зеленового, фенолфталеїну та ін.).

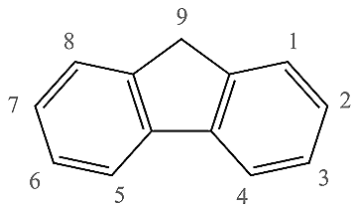


Молекула дифенілу містить два бензенових кільця, з'єднаних σ-зв'язком. Положення 2,6,2',6' – *орто*, 3,5,3',5' – *мета*, 4,4' – *пара*.

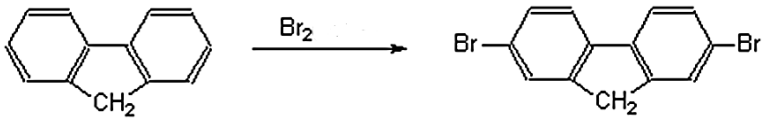
Дифеніл легко галогенується, сульфується, нітрується, причому реакції протікають переважно за участю *пара*-положення, тому, що *орто*-атоми Гідрогену одного кільця просторово екранують *орто*-положення іншого кільця, що ускладнює їхню атаку електрофілом.



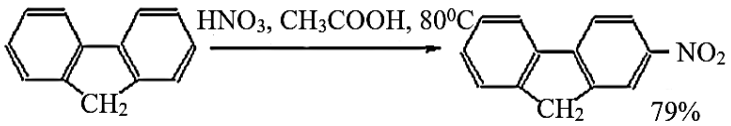
При переході від дифенілу до флуорену, в якому обидва бензольні кільця компланарні та їх взаємний вплив більш яскраво виражений, швидкість реакцій електрофільного заміщення різко зростає. При цьому зазвичай утворюються 2-заміщені флуорени.



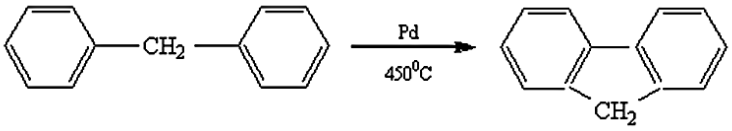
Утворення дибромзаміщеного флуорену:



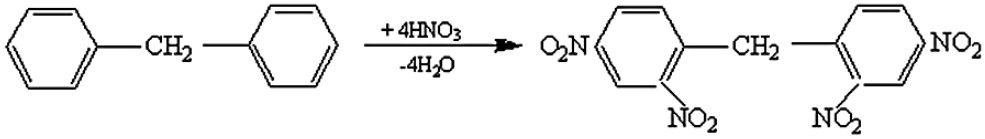
Нітрування флуорену:



У ди- і трифенілметанах бензольні кільця повністю автономні і в реакціях електрофільного заміщення вони поводяться подібно до монозаміщених бензенів, що містять об'ємні алкільні замісники.

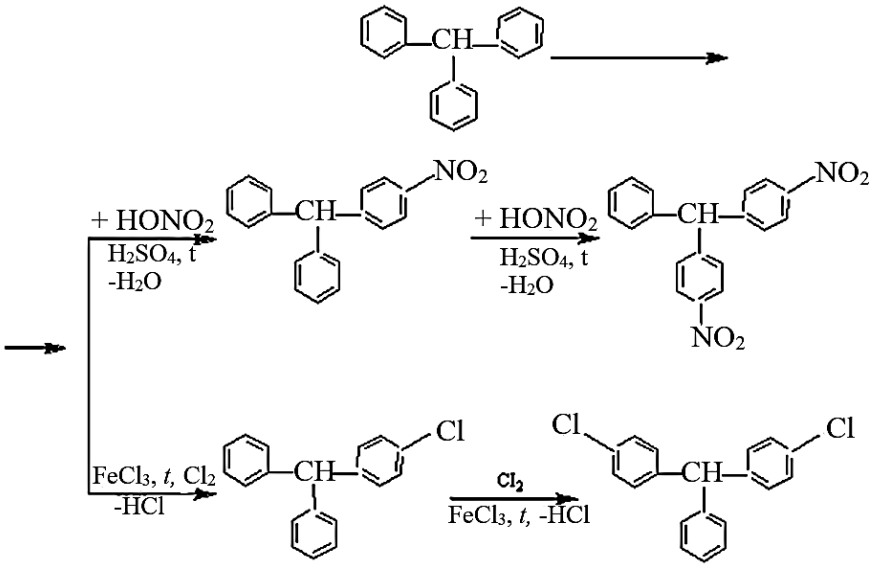


дифенілметан флуорен

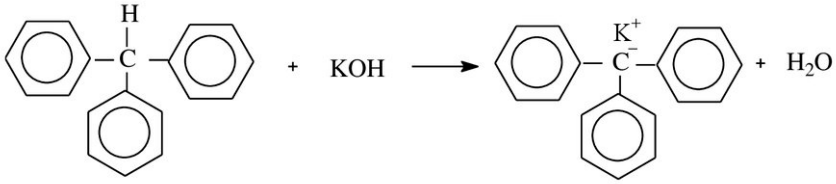


2,2',4,4' – тетранітродифенілметан

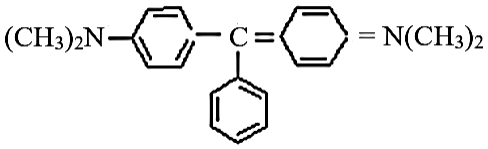
Молекула трифенілметану має тетраедричну будову. Атом Карбону, що зв'язує три фенільних кільця, знаходиться в стані sp^3-гібридизації – аліфатична складова трифенілметану. Кожне з трьох фенільних кілець – автономне: положення в них сильно екрановані. Це призводить до того, що в реакціях електрофільного заміщення трифенілметан атакується позитивною частинкою (електрофілом) виключно за *пара*-положенням бензенових ядер. Причому бензенові кільця виявляють повну автономність, тобто, введення, наприклад, нітрогрупи в одне з *пара*-положень не перешкоджає введенню іншої нітрогрупи. Наприклад, утворення *пара*-нітротрифенілметану та *п,п'*-динітротрифенілметану; *пара*-хлортрифенілметану та *п,п'*-дихлортрифенілметану:



Характерною особливістю трифенілметану є рухливість атому Гідрогену, який зв'язаний з трифенілметильною групою. Так, він може бути заміщений на атом металу:



Найбільш важливими похідними трифенілметану є його аміно- і оксипохідні. Ці сполуки є основою багатьох важливих органічних барвників, наприклад, малахітового зеленого:



Малахітовий зелений забарвлює шовк, шерсть, бавовну в зелений колір.

ЛЕКЦІЯ IV

ТЕМА: ОКСИГЕНОВМІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ: СПИРТИ, ФЕНОЛИ, ЕТЕРИ

Мета: Сформувати уявлення про представників оксигеновмісних органічних сполук; засвоїти види ізомерії, способи отримання, хімічні властивості та області застосування.

Навчальні питання:

1. Класифікація оксигеновмісних органічних сполук.
2. Спирти, класифікація, особливості будови та асоціація молекул.
3. Одноатомні насичені спирти, способи добування, фізичні та хімічні властивості.
4. Ненасичені спирти. Особливості будови молекул та властивості ненасичених спиртів.
5. Двоатомні спирти (гліколі або алкандіоли).
6. Триатомні спирти (триоли або алкантриоли).
7. Застосування спиртів.

1. Класифікація оксигеновмісних органічних сполук.

Оксигеновмісні органічні сполуки, які складаються з атомів Карбону, Гідрогену і Оксигену, поділяють на:

- гідроксисполуки (спирти, феноли);
- карбонільні сполуки (альдегіди, кетони);
- карбоксильні сполуки (карбонові кислоти);
- етери та естери;
- вуглеводи.

Хімічні властивості кожного класу сполук визначаються наявністю в молекулах різних функціональних груп.

2. Спирти, класифікація, особливості будови та асоціація молекул.

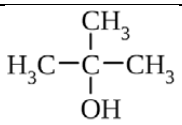
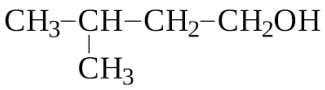
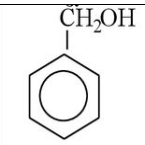
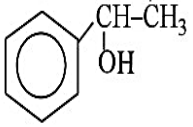
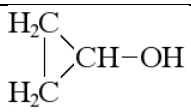
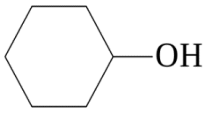
Спирти – похідні вуглеводнів, в молекулах яких один або декілька атомів Гідрогену біля насиченого атому Карбону заміщені на гідроксигрупу –ОН. Кількість гідроксигруп визначає атомність спирту. Експериментально доведено, що кількість гідроксилів в молекулі спирту не може перевищувати кількості карбонових атомів, і дві гідроксильні групи біля одного атома Карбону не можуть бути стійкими, тобто, відщеплюється молекула води і утворюється нова речовина.

Класифікація спиртів:

Залежно від кількості гідроксильних груп (за атомністю) розрізняють:

- одно-;
- дво-;
- три-;
- багатоатомні спирти.

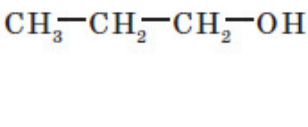
За природою вуглеводневого радикалу:

насичені	 
ненасичені	$CH_2=CH\text{-}OH$ $CH\equiv C\text{-}CH_2\text{-}OH$
ароматичні	 
аліциклічні	 

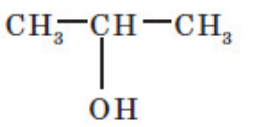
3. Одноатомні насичені спирти, способи добування, фізичні та хімічні властивості.

Одноатомні насичені спирти – похідні алканів, в молекулах яких один атом Гідрогену заміщений на гідроксигрупу –ОН.

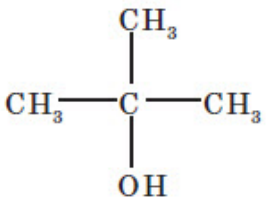
За природою атому Карбону, до якого приєднана гідроксильна група, спирти поділяють на первинні, вторинні й третинні:



первинний спирт



вторинний спирт

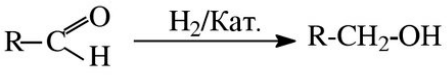


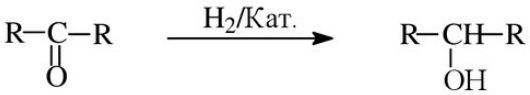
третинний спирт

Способи добування спиртів. Спирти іноді зустрічаються у вільному стані. Метанол одержують з деревини методом сухої перегонки. Спирти, що входять до складу молекул естерів, одержують шляхом гідролізу. Багато спиртів одержують бродінням вуглеводів. Крім того, спирти одержують і синтетично.

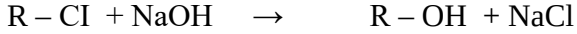
Лабораторні способи синтезу спиртів. Синтетично, спирти можна отримати:

- відновленням альдегідів і кетонів (альдегіди утворюють первинні спирти, кетони – вторинні):

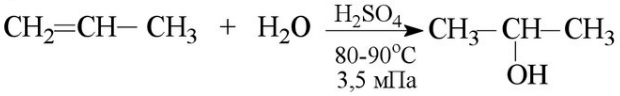




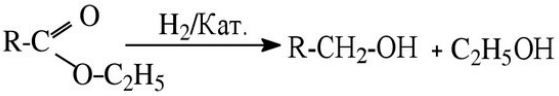
- гідролізом галогенопохідних алканів (для проведення реакції беруть відповідний галогеноалкан і діють спиртовим розчином KOH, NaOH, AgOH:



- гідратацією алкенів:



- первинні спирти одержують з етерів (реакція Буво-Блана):

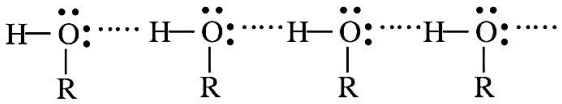


- ферментативна переробка вуглеводів.

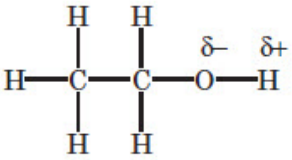
Фізичні властивості. Нижчі спирти C_1–C_{10} при звичайній температурі – леткі рідини, а вищі, починаючи з C_{11} – тверді речовини. Нижчі спирти з водою зміщуються у всіх співвідношеннях. З підвищенням молекулярної маси розчинність спиртів зменшується. Зі збільшенням молекулярної маси температура кипіння спиртів підвищується.

В ряду насичених одноатомних спиртів, на відміну від насичених і ненасичених вуглеводнів, немає газуватих речовин, хоча перші члени ряду мало відрізняються від них за молекулярною масою. Це пояснюється тим, що атоми Оксигену в молекулах спиртів з'єднані з атомами Гідрогену, і в них є неподілена електронна пара (як у молекул води). Тобто, у спиртів та води подібна електронна будова молекул. Це зумовлює можливість утворення водневого зв'язку між молекулами спиртів. Завдяки водневому зв'язку молекули спиртів, так само як і молекули води, асоційовані: між ними існує додаткова

міжмолекулярна взаємодія, що призводить до утворення асоціатів. Утворенням водневих зв'язків між молекулами спиртів пояснюються підвищенні температури кипіння.



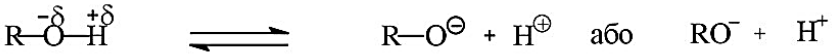
Хімічні властивості. Вони, перш за все, визначаються наявністю в молекулі спирту гідроксильної групи –ОН, в якій атом Гідрогену відзначається високою рухливістю. Така рухливість обумовлена його зв'язком з атомом Оксигену, який є сильно електронегативним. Внаслідок такої електронегативності атому Оксигену в молекулі спирту поляризуються зв'язки С–О і О–Н. Полярність зв'язку О–Н визначає здатність сполуки до гетеролітичного розриву. При цьому атом Гідрогену гідроксилу – ОН може відщеплюватися у вигляді протона, і тоді спирти виявляють кислотні властивості. Радикал, що має частковий позитивний заряд, є електрофільним центром, і його можуть атакувати нуклеофільні реагенти.



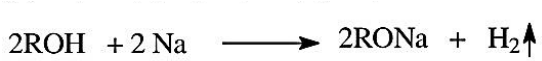
Для спиртів характерні реакції:

- за участю атома Гідрогену гідроксильної групи;
- за участю всієї групи –ОН.

Реакції атома Гідрогену гідроксигрупи. Зв'язок О–Н в спиртах досить полярний, тому спирти дисоціюють з утворенням протонів, тобто виявляють кислотні властивості.



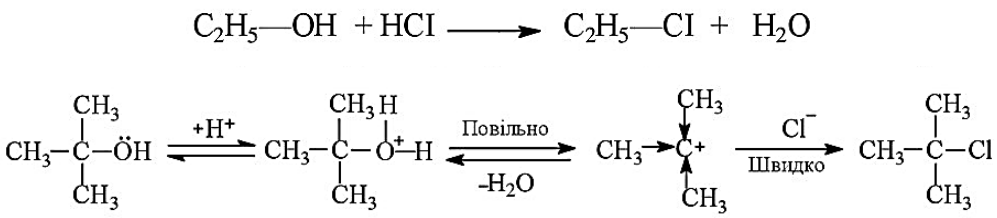
Гідроген внаслідок високої рухливості легко вступає в реакції заміщення з утворенням алкоголятів**.** При дії на спирти металічного Натрію утворюються тверді й безбарвні речовини – алкоголяти (при взаємодії з метанолом – метанолят, етанолом – етанолят тощо):



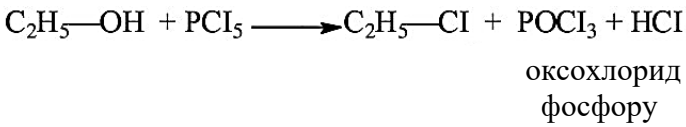
Кислотність спиртів зменшується в ряду:
первинний > вторинний > третинний.

Реакції за участю групи –ОН (реакції заміщення).

Утворення галогенопохідних вуглеводнів. Ці сполуки утворюються при взаємодії спиртів з галогеноводнями (HCl, HBr). Легше всього вступають в реакцію третинні спирти, повільніше вторинні та первинні.



Заміщення –ОН групи на галоген можливе при взаємодії з галогенідами Фосфору, Сульфуру (PCl_5, PCl_3, $SOCl_2$):

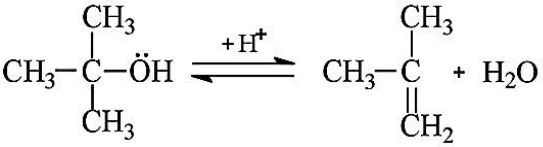


оксохлорид фосфору

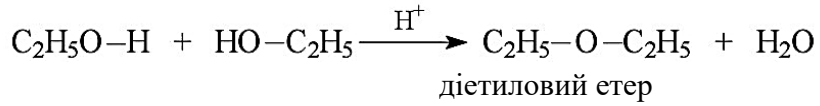
Дегідратація спиртів. Розрізняють:

- внутрішньомолекулярну дегідратацію;
- міжмолекулярну дегідратацію.

Внутрішньомолекулярна дегідратація відбувається при нагріванні спиртів з водовіднімаючими засобами ($AlCl_3$, H_2SO_4) і супроводжується утворенням ненасичених вуглеводнів (алкенів, алкадієнів). Встановлено, що легше всього дегідратуються третинні спирти, потім вторинні та первинні.

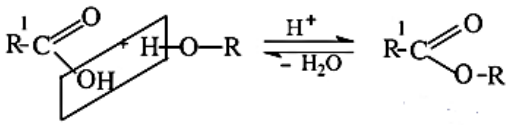


Міжмолекулярна дегідратація призводить до утворення етерів:



діетиловий етер

Ацилювання спиртів з утворенням естерів (реакція естерифікації). Реакція відбувається при взаємодії спиртів з органічними кислотами в присутності каталізаторів (H_2SO_4, H_3PO_4 тощо). Зворотна реакція називається *гідролізом естеру*.



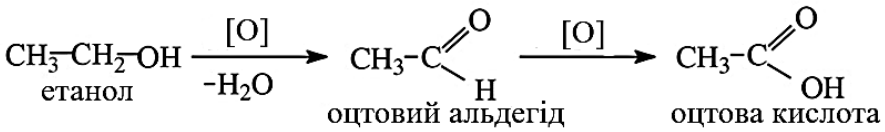
Утворення амінів. При нагріванні спиртів до 300 °С з парами амоніаку в присутності каталізатора ($AlCl_3$) утворюються аміни:

$$CH_3 - CH_2OH + NH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 - NH_2 + H_2O$$

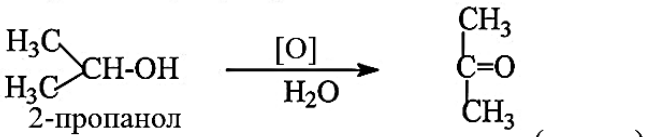
етиламін

Реакції окиснення. Спирти легко окислюються за допомогою $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 або O_2 в присутності Cu перетворюючись на різні продукти. Первинні спирти утворюють альдегіди, потім кислоти. Вторинні спирти

утворюють кетони. Третинні спирти окислюються важко з розривом С–С зв'язку та утворенням суміші кислот і кетонів.



етанол — оцтовий альдегід — оцтова кислота



2-пропанол — пропанон (ацетон)

4. Ненасичені одноатомні спирти. Особливості будови молекул та властивості ненасичених спиртів.

Ненасичені одноатомні спирти – похідні ненасичених вуглеводнів рядів етилену та ацетилену, в молекулах яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на гідроксильну групу:

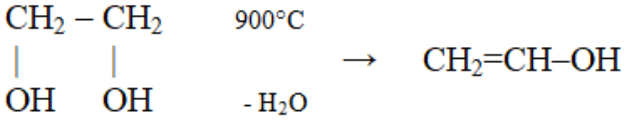
CH_2=CH-OH	етенол (вініловий спирт)
CH_2=CH-CH_2-OH	2-пропен-1-ол (аліловий спирт)
CH≡ C-CH_2-OH	2-пропін-1-ол

Способи одержання. Ненасичені одноатомні спирти переважно одержують синтетичними способами.

Приєднання води до молекул алкінів в присутності сульфатної кислоти і каталізатора меркурію сульфату (реакція Кучерова, 1887 р.). Наприклад, для одержання вінілового спирту із ацетилену останній пропускають при нагріванні і в присутності каталізатора через воду – утворюється нестійкий віниловий спирт, який миттєво таутомеризується в ацетальдегід:

$$HC \equiv HC + HOH \rightarrow CH_2 = CH–OH \rightarrow CH_3–COH$$

Віниловий спирт існує недовго – період напіврозпаду його молекули становить 30 хвилин. Його існування підтверджується спектрометрично при одержанні з етиленгліколю:



Синтез з ненасичених вуглеводнів за допомогою галогенопохідних. Наприклад, одержання алілового спирту з пропілену шляхом хлорування і подальшого лужного гідролізу алілхлориду:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + H_2O \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2OH + HCl$$

Хімічні властивості. Ненасичені спирти одночасно мають властивості алкенів і спиртів. Подібно до алкенів вони здатні приєднувати Гідроген, галогени, галогеноводні, вступати в реакції окиснення і полімеризації. Як і всі спирти, можуть утворювати алкоголяти, галогенопохідні вуглеводнів, етери і естери, альдегіди і кетони, карбонові кислоти.

5. Двоатомні спирти (гліколі або алкандіоли).

Двоатомні насичені спирти, або гліколі, – похідні алканів, в молекулах яких два атоми Гідрогену біля двох атомів Карбону заміщені на гідроксигрупи.

Способи одержання:

- Гідроліз дигалогенопохідних алканів:

$$Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl \xrightarrow[-2\,HCl]{+2\,H_2O} HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$

- Гідроксилювання алкенів (реакція Вагнера):

$$CH_2{=}CH_2 + KMnO_4 \xrightarrow{H_2O} \underset{OH}{\overset{|}{CH_2}}\!\!-\!\!\underset{OH}{\overset{|}{CH_2}}$$

Етиленгліколь

- Гідратація органічних оксидів (епоксидів):

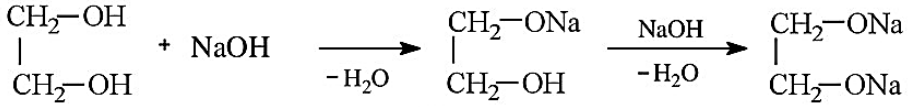
$$CH_2\text{-}CH_2 + HOH \xrightarrow{H^+} \underset{OH}{\overset{|}{CH_2}}\text{-}\underset{OH}{\overset{|}{CH_2}}$$

Хімічні властивості. Переважно визначаються наявністю в молекулі спирту двох гідроксильних груп, але реакції можуть відбуватися за участю як однієї, так і обох груп –ОН.

За своїми хімічними властивостями вони аналогічні одноатомним спиртам, однак, наявність двох гідроксильних груп надає їм ряд специфічних властивостей.

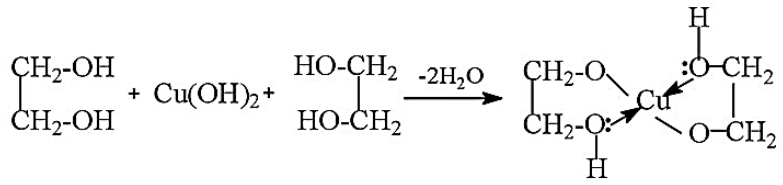
Утворення гліколятів. Завдяки наявності двох –ОН груп кислотність гліколів вища, ніж одноатомних спиртів, особливо, якщо –ОН групи

розташовані при сусідніх атомах Карбону. Такі гліколі здатні реагувати з гідроксидами лужних металів утворюючи відповідні гліколяти:



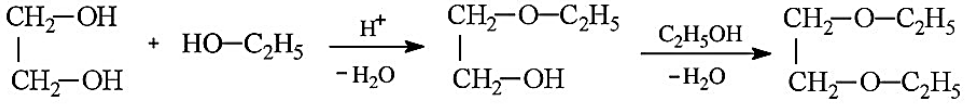
натрій гідрогенгліколят — натрій гліколят

Утворення халатних комплексів. З гідроксидами важких металів, наприклад, $Cu(OH)_2$, такі гліколі утворюють комплексні сполуки (хелати), у яких, крім ковалентного зв'язку, є донорно-акцепторний зв'язок Cu:O.



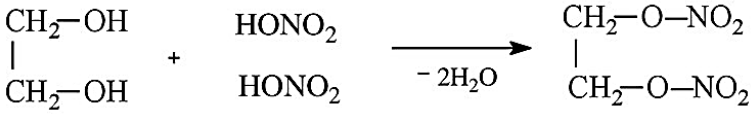
купруму(II)гліколят

Утворення етерів:



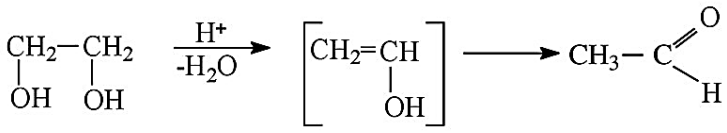
2-етоксиетанол — 1,2-диетоксиетан

Утворення естерів при взаємодії з мінеральними кислотами:

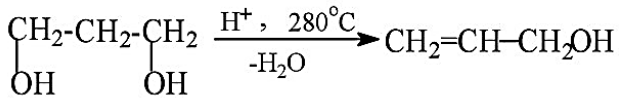


Реакції дегідратації:

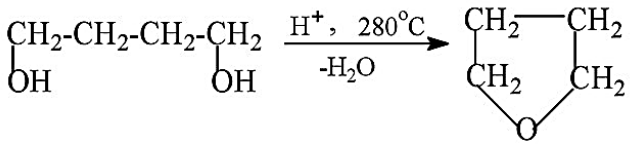
- внутрішньомолекулярна дегідратація:



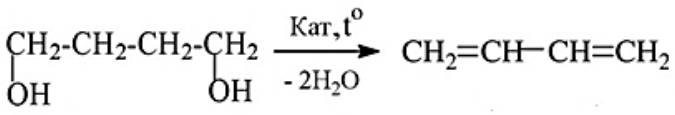
етандіол-1,2 (етиленгліколь)



пропандіол-1,3 — 2-пропен-1-ол

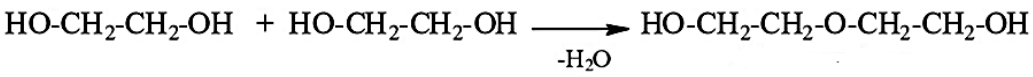


бутандіол-1,4 тетрагідрофуран

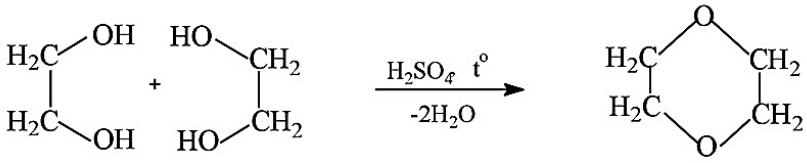


бутандіол-1,4 1,3-бутадієн

- міжмолекулярна дегідратація (утворюються лінійні гідроксиетери або циклічні етери):



діетиленгліколь



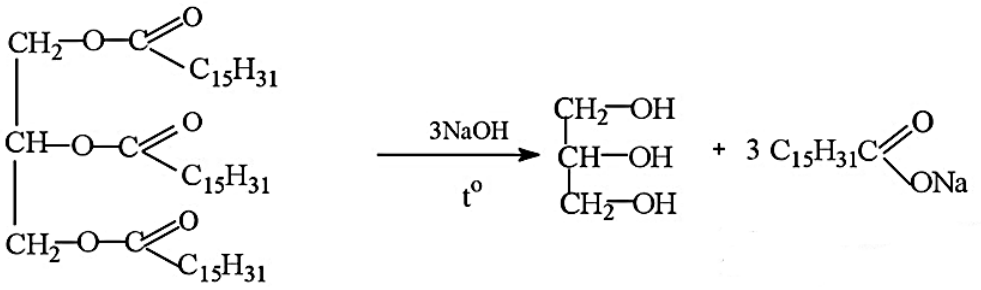
Діоксан

6. Триатомні спирти (гліцерини або алкантриоли).

Алкантриоли – похідні алканів, в молекулах яких три атома Гідрогену біля різних атомів Карбону заміщені на гідроксигрупи –ОН.

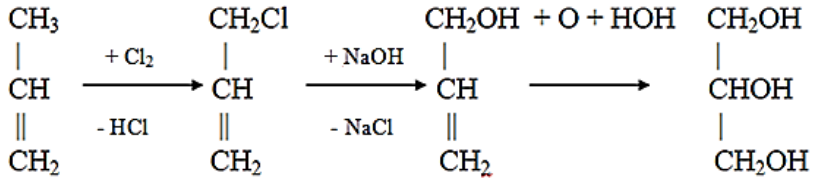
Способи одержання:

- гідроліз рослинних або тваринних жирів:



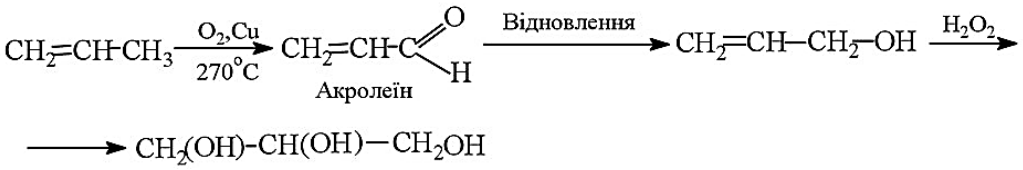
трипальмітат гліцеролу гліцерол

- синтетичний спосіб (вихідною речовиною є алкени крекінгу):



пропен гліцерол

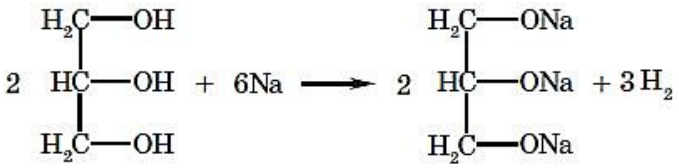
Процес відбувається при високих температурах і в присутності каталізаторів (CuO, Cu).



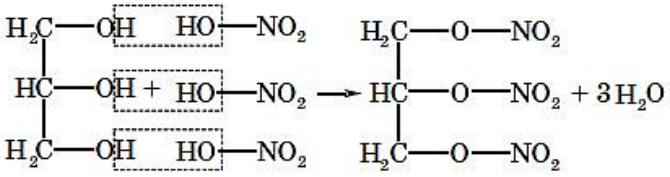
- гліцеринове бродіння моносахаридів. Джерело – вуглеводи, виробники – мікроорганізми, в яких синтезуються ферменти гліцеринового бродіння.

Хімічні властивості. Алкантриоли вступають у ті ж самі реакції, що й алкандіоли. Кислотні властивості алкантриолів вище за властивості алкандіолів внаслідок взаємного індуктивного ефекту трьох груп –ОН.

- Взаємодія з активними металами (зокрема з натрієм). Реакція відбувається аналогічно до одноатомних спиртів:

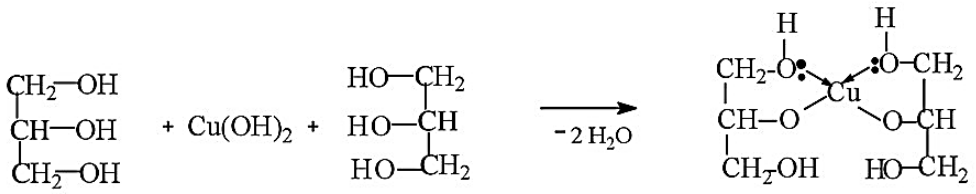


- Взаємодія з мінеральними кислотами (утворення естерів):



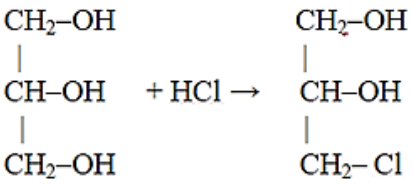
Тринітрогліцерол

- Утворення гліцератів (якісна реакція на багатоатомні спирти):



купруму(II)гліцерат

• Взаємодія з галогеноводнями в присутності речовин, які зв'язують воду. Заміщення однієї групи відбувається легко, другої – складніше, третя гідроксильна група взагалі не заміщується:



7. Застосування спиртів.

На багатьох виробництвах спирти застосовуються як розчинники. У хімічній промисловості вони використовуються для різних синтезів. В даний час розробляється багато нових технологічних процесів на основі використання метилового спирту, як вихідного продукту, тому значення його в промисловому виробництві необхідних народному господарству речовин і матеріалів, буде все більше зростати. Метанол широко застосовується в лабораторній практиці, як розчинник для проведення реакцій з полярними органічними речовинами, як розчинник для хроматографічного розділення та як реагент для отримання метилових етерів та естерів кислот.

Етиловий спирт у великих кількостях використовується для виробництва синтетичного каучуку. Окисненням спирту одержують харчову оцтову кислоту. Шляхом його дегідратації готують діетиловий (медичний) етер, взаємодією з хлороводнем отримують хлор етан (для місцевої анестезії). Спирт застосовується при виготовленні багатьох ліків.

Етиленгліколь (1,2-етандіол) широко застосовують як складову антифризів. Найпоширенішими є антифризи на основі водного розчину етиленгліколю, вони мають низьку температуру замерзання і їх застосовують для охолодження двигунів внутрішнього згорання, в теплообмінниках та інших установках, які працюють при температурі нижче за 0 °С.

Область застосування гліцеролу: харчова промисловість, медична промисловість, виробництво миючих і косметичних засобів, сільське господарство, текстильна і паперова галузі, виробництво пластмас. Гліцерол належить до групи стабілізаторів, які мають властивість зберігати і збільшувати ступінь в’язкості, а так само, консистенції харчових продуктів (використовується як емульгатор).

ЛЕКЦІЯ V

ТЕМА: КАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ. АЛЬДЕГІДИ Й КЕТОНИ

Мета: Сформувати уявлення про представників класу карбонільних сполук, засвоїти класифікацію, номенклатуру, види ізомерії, способи отримання, хімічні властивості та застосування.

Навчальні питання:

1. Класифікація альдегідів і кетонів.
2. Номенклатура, ізомерія.
3. Насичені альдегіди і кетони:
   3.1. Способи одержання.
   3.2. Фізичні властивості.
   3.3. Хімічні властивості.
4. Ненасичені альдегіди й кетони.
5. Дикарбонільні сполуки.
6. Ароматичні альдегіди та кетони.

1. Класифікація альдегідів і кетонів.

Альдегіди і кетони (оксосполуки) – похідні вуглеводнів, в молекулах яких атом Гідрогену заміщений на одну або кілька карбонільних груп C = O, яку також часто називають *оксогрупою*. У альдегідів одна з валентностей атома Карбону такої групи зв'язана з радикалом, друга – з атомом Гідрогену (R–COH), у кетонів – обидві валентності атому Карбону карбонільної групи зв'язані з однаковими або різними радикалами. Альдегіди і кетони – продукти окиснення спиртів: альдегіди – первинних, кетони – вторинних.

Альдегіди і кетони класифікують:

за характером радикалу, з яким з'єднана карбонільна група, на:

- ациклічні (насичені і ненасичені);
- циклічні (похідні циклопарафінів, аренів і терпенів);

за кількістю карбонільних груп:

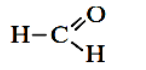
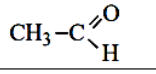
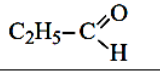
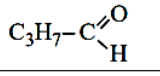
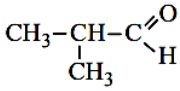
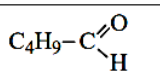
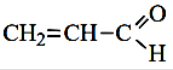
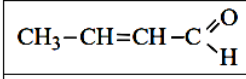
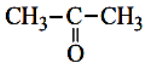
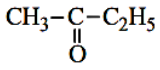
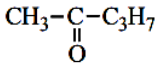
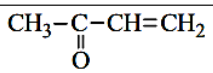
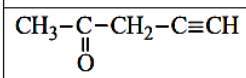
- моно-;
- діальдегіди й дікетони.

2. Номенклатура, ізомерія.

За номенклатурою IUPAC назви альдегідів утворюють за допомогою суфіксів -аль; кетони – з додаванням суфікса -он. Якщо в молекулі присутня група, яка має переваги перед карбонільною групою, для утворення назви альдегіду використовують префікс форміл-, кетону – префікс оксо-. Нумерація ланцюга альдегідів починається з атому Карбону оксогрупи, а кетонів – з кінця ланцюга, до якого найближче розташована карбонільна група. При цьому положення оксогрупи вказують цифрою.

За тривіальною номенклатурою альдегіди називають за відповідними кислотами, в які вони перетворюються під час окиснення з додаванням наприкінці слова «альдегід». Кетони, за раціональною (радикально-функціональною) номенклатурою, позначаються як вуглеводневі залишки, перераховані в алфавітному порядку, із закінченням – кетон.

Назви альдегідів та кетонів

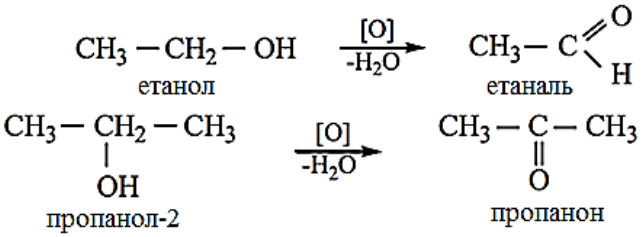
	Метаналь	Мурашиний альдегід (формальдегід)
	Етаналь	Оцтовий альдегід (ацетальдегід)
	Пропаналь	Пропіоновий альдегід
	Бутаналь	Масляний альдегід (бутиральдегід)
	2-Метилпропаналь	Ізомасляний альдегід (ізобутиральдегід)
	Пентаналь	Валер'яновий альдегід
	2-Пропеналь	Акриловий альдегід (акролеїн)
	2-Бутеналь	Кротоновий альдегід
	Пропанон	Диметилкетон (ацетон)
	Бутанон	Етилметилкетон
	2-Пентанон	Метилпропілкетон
	3-Бутен-2-он	Вінілметилкетон
	4-Пентин-2-он	Метилпропаргілкетон

Ізомерія. Для альдегідів і кетонів характерна структурна ізомерія, що зумовлена положенням карбонільної групи й будовою карбонового ланцюга.

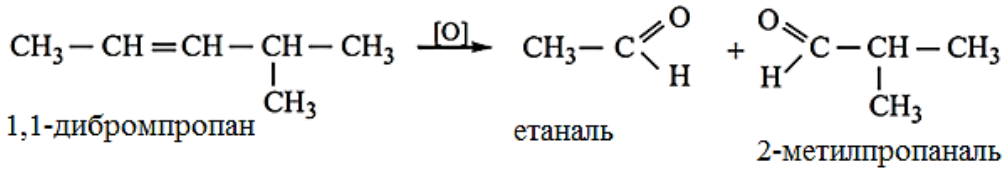
3. Насичені альдегіди і кетони.

3.1. Способи одержання:

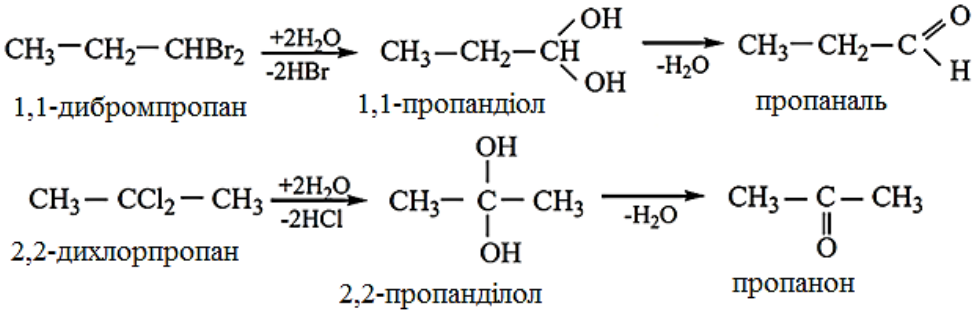
•**Окиснення** або каталітичне дегідрування **спиртів**. Як окисник використовують оксиген повітря в присутності Cu. При цьому із первинних спиртів отримують альдегіди, з вторинних – кетони:



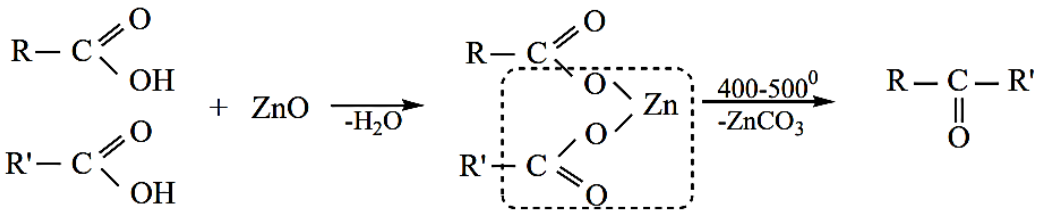
•**Окиснення алкенів** за зв'язком >C=C<



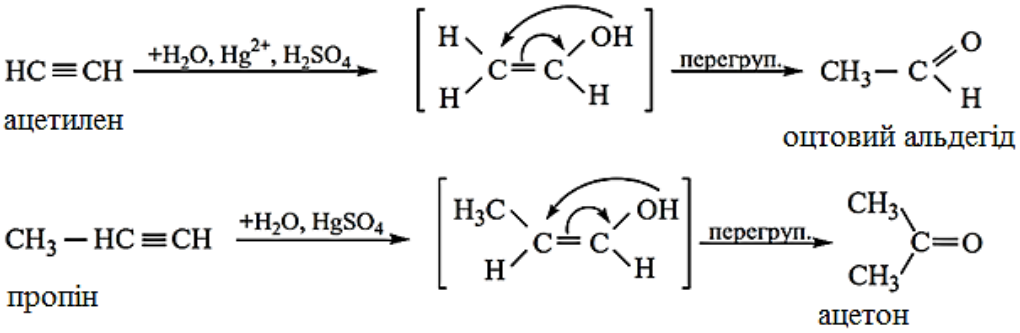
•**Гідроліз гемінальних галогенопохідних**. У разі знаходження галогенів наприкінці ланцюга утворюються альдегіди, якщо в середині – кетони:



•**Піроліз карбонових кислот**. Під час пропускання суміші карбонових кислот над каталізатором (MgO, ZnO тощо) утворюються солі кислот, які за високих температур розкладаються на відповідні карбонові сполуки та карбонати. Кислоти можуть бути однакові або різні. Якщо одна з кислот мурашина, утворюються альдегіди. У всіх інших випадках – кетони:



•**Гідратація ацетилену** та його гомологів. За реакцією Кучерова з ацетилену утворюється оцтовий альдегід, з всіх інших алкінів – кетони:

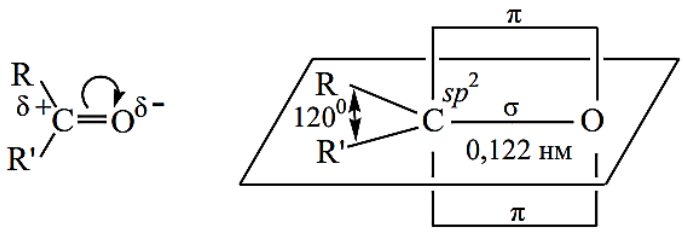


3.2. Фізичні властивості.

Метаналь – газ, наступні його гомологи – це безбарвні рідини, вищі представники – тверді речовини. Насичені альдегіди й кетони відзначаються різким запахом. Температури кипіння їх нижчі, ніж спиртів, тому, що для альдегідів і кетонів водневий зв’язок не характерний. Кетони киплять за більш високих температур, ніж альдегіди.

3.3. Хімічні властивості.

Висока хімічна активність альдегідів і кетонів обумовлена електронною будовою карбонільної групи, в якій зв'язок між атомами Карбону і Оксигену утворюється за рахунок двох пар електронів і здійснюється σ- та π-зв’язками. Унаслідок значної відмінності в електронегативності атомів Карбону та Оксигену, карбонільна група має високу полярність і чималу здатність до поляризації. Отже, атоми Карбону й Оксигену мають значні ефективні заряди, які збільшуються під дією зовнішніх факторів (наприклад, реагентів). Такі властивості карбонільної групи пояснюються її електронною будовою. Карбон карбонільної групи проявляє електрофільні властивості, а Оксиген – нуклеофільні:



Завдяки цьому, атом Карбону карбонільної групи може реагувати з нуклеофільними реагентами, а атом Оксигену – з електрофільними. Енергія зв'язку C = O дорівнює 798 кДж/моль (для порівняння енергія зв'язку C = C становить 602 кДж/моль).

Основні типи хімічних реакцій альдегідів і кетонів:

1) приєднання за карбонільною групою;

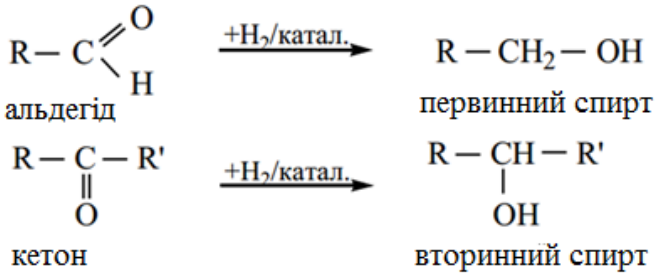
2) заміщення;

3) окиснення;

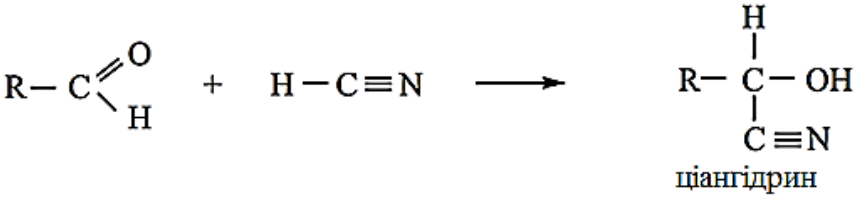
4) полімеризації і поліконденсації.

Реакції приєднання. Під час взаємодії з полярними реагентами π-зв'язок карбонільної групи розривається і відбувається приєднання атомів та атомних груп до атомів Карбону й Оксигену.

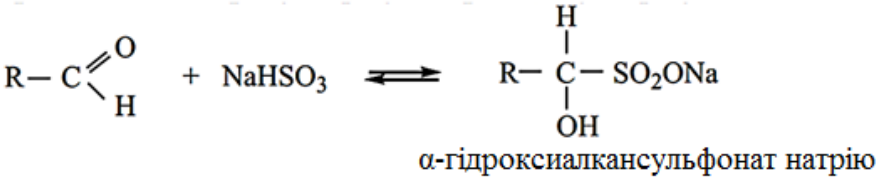
- **Приєднання водню (гідрування).** Під час відновлення альдегіди утворюють первинні спирти, а кетони – вторинні:



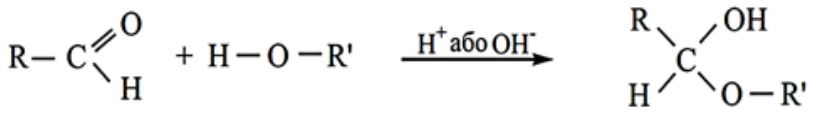
- **Приєднання ціанідної кислоти** HCN:



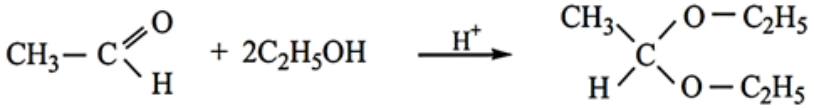
- **Приєднання гідросульфіту натрію** (бісульфіту натрію):



- **Приєднання спиртів:**

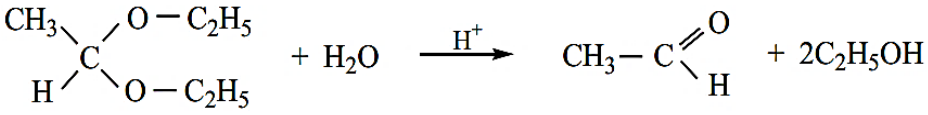


напівацеталь

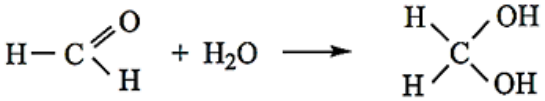


ацеталь

Ацеталі під час нагрівання з розбавленими кислотами піддаються гідролізу:

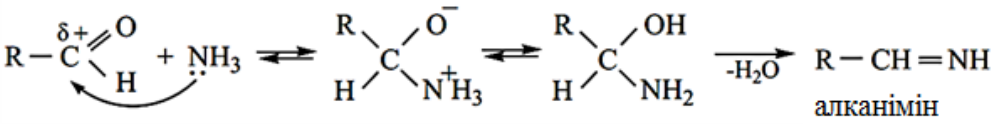


- **Приєднання води.** Вода, як і спирти, є слабким нуклеофілом. Тому вона реагує тільки з дуже активними карбонільними сполуками (формальдегід, галогенозаміщені альдегіди і кетони):



метандіол

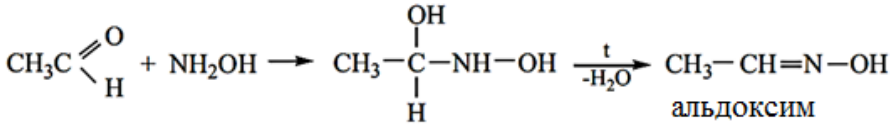
- **Приєднання амоніаку.** Взаємодія альдегідів з амоніаком дозволяє відрізнити їх від кетонів, оскільки останні з амоніаком не реагують:



алканімін

Дана реакція практично завжди закінчується відщепленням води й утворенням зв'язку C = N. Кетони з амоніаком реагують більш складно й набагато повільніше.

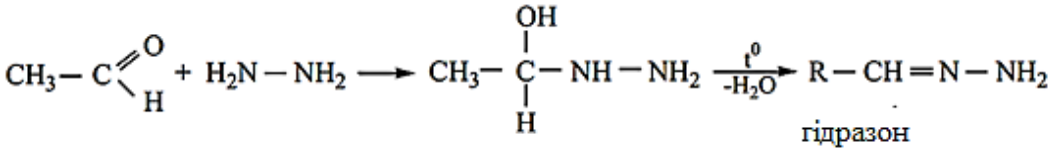
- **Взаємодія з гідроксиламіном NH_2OH** (утворення оксимів). Дану реакцію використовують для кількісного визначення альдегідів і кетонів. У результаті утворюються альдоксими й кетоксими:



альдоксим

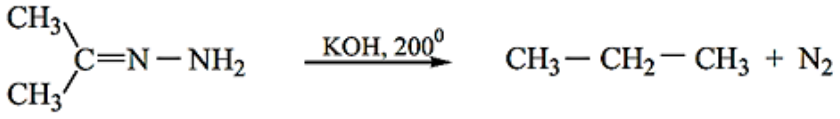
Оксими – застосовують для одержання пестицидів (наприклад, бутокароксиму), лікарських засобів (2-піридин альдооксимметіодид), реактивів для хімічних аналізів (диметилгліоксим).

• **Приєднання гідразину та його похідних.** Гідразин, аналогічно амоніаку й гідроксиламіну, приєднується до електрофільного атома Карбону карбонільної групи з наступним відщепленням води. Гідразин $NH_2–NH_2$ може приєднуватися до карбонільних сполук у співвідношенні 1:1 або 1:2



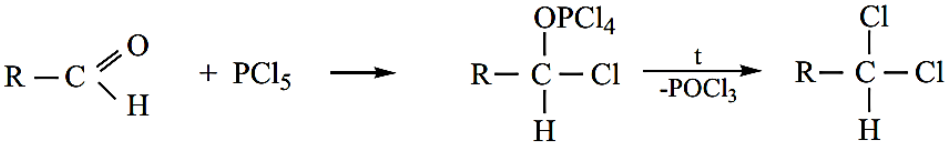
гідразон

Гідразони під час нагрівання утворюють алкани (М. Кіжнер, 1910 р.):



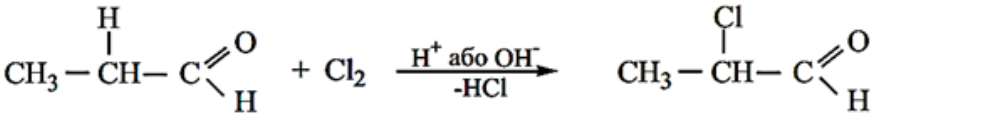
гідразон ацетону пропан

• **Приєднання галоген-нуклеофілів (PCl_5).** Пряма взаємодія карбонільної групи з галогенами не відбувається. Під час взаємодії з PCl_5, який є сильним електрофілом, спочатку протікає активація карбонільної групи, а потім реакція з галогенід-іоном. Її використовують для отримання гемінальних дигалогеналканів:



Реакції заміщення.

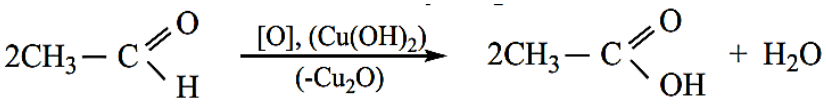
Реакції заміщення атому Гідрогену, що з'єднаний з α-атомом Карбону карбонільної групи (галогенування, нітрозування), є реакціями електрофільного заміщення (S_E):



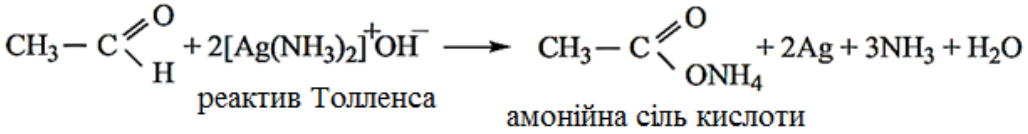
пропаналь α-хлорпропіоновий альдегід

Реакції окиснення.

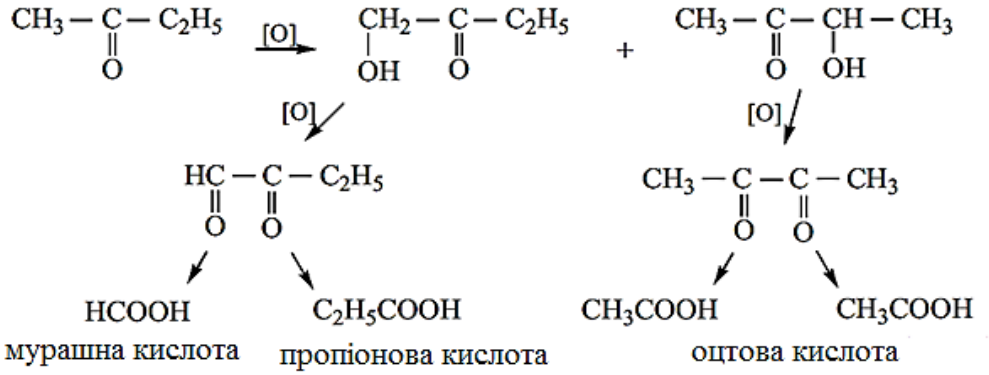
Під час окиснення альдегідів утворюються відповідні кислоти:



Окиснення альдегідів аміачним розчином оксиду аргентуму – реакція «срібного дзеркала»:



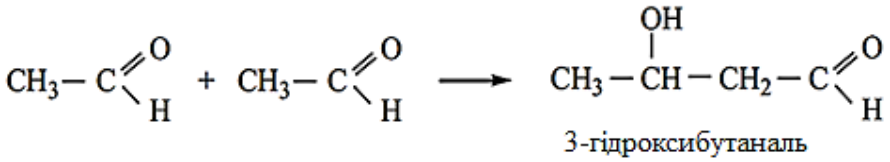
Окиснення кетонів проходить важче, з розривом карбонового ланцюга й утворенням нижчих карбонових кислот:



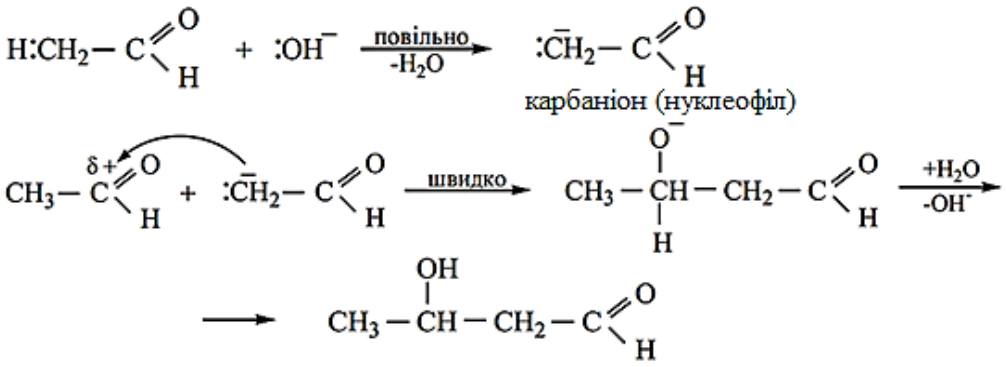
Реакції конденсації (димеризації).

Особливу групу реакцій альдегідів і кетонів складають реакції конденсації, які засновані на рухливості Гідрогену, що належать атому Карбону в α-положенні відносно карбонільної групи.

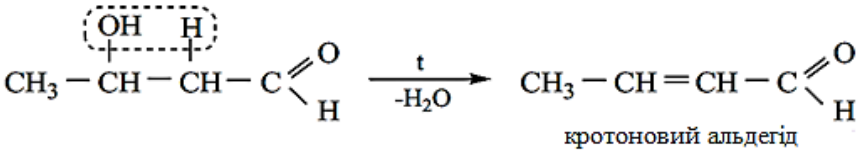
Альдольна конденсація (О. Бородін, Ж. Вюрц, 1872 р.). В дану реакцію вступають альдегіди, які в α-положенні до C = O групи містять атом Гідрогену. Під дією карбонільної групи такий атом Гідрогену легко відщеплюється у вигляді протона в присутності основ:



Механізм альдольної конденсації складається з двох стадій:

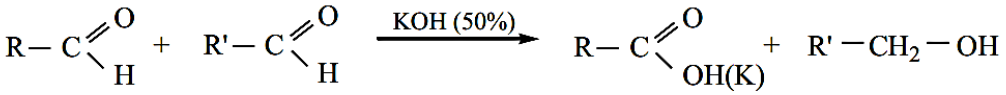


Синтезовані альдолі під час нагрівання, як правило, легко відщеплюють воду з утворенням ненасиченої карбонільної сполуки. Процес утворення з альдолі ненасиченого альдегіду або кетону називається *кротоновою конденсацією,* за назвою альдегіду, вперше одержаного за таким методом:



Альдольна конденсація кетонів проходить в жорстких умовах під час нагрівання і застосування сильних основ, а кротонова – ще в жорсткіших.

Реакція диспропорціонування, або реакція С. Канніццаро (1853 р.), для альдегідів проходить у сильнолужному середовищі з утворенням продуктів окиснення – карбонових кислот і продуктів відновлення – спиртів. Вона є процесом окиснення-відновлення:



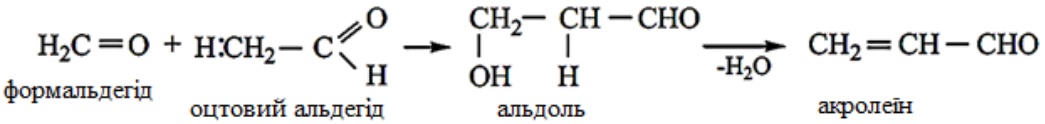
Окремі представники. *Метаналь (мурашиний альдегід, формальдегід)* – газ з різким запахом, дуже отруйний, сильно подразнює слизові оболонки очей та дихальних шляхів. Водний розчин формальдегіду (найчастіше 37–40 %) називають *формаліном.* Формалін широко застосовують в тваринництві, рослинництві, медицині та ветеринарії як дезінфекційний засіб. Для дезінфекції тваринницьких приміщень використовують різні концентрації формаліну: 1–4%. Формалін – вихідна сполука для одержання багатьох речовин: уротропіну, фенолформальдегідних смол, штучної вовни тощо. Його використовують як дезодоруючий засіб, дубильну речовину в шкіряній промисловості, фіксатор в анатомічній і гістологічній техніці тощо.

Етаналь (оцтовий альдегід, ацетальдегід) – безбарвна рідина, летка, має різкий запах прілих яблук або зеленого листя. Ацетальдегід використовують для одержання ацетатної кислоти, етилового спирту, етилацетату, ацетатного ангідриду, хлоралю, смол, пластмас та інших речовин.

Ацетон (диметилкетон, пропанон) – безбарвна рідина з приємним запахом. Застосовують як розчинник для фарб, у виробництві нітро- і ацетилцелюлози, як вихідну речовину для одержання кетену, йодоформу, ізопрену, естерів метакрилової кислоти.

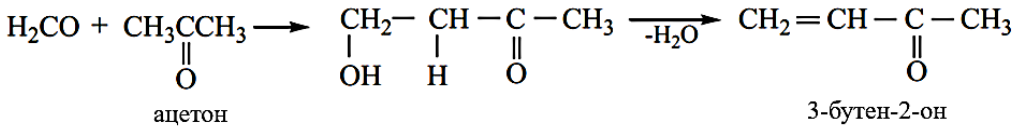
4. Ненасичені альдегіди й кетони.

Ненасиченими альдегідами й кетонами називаються сполуки, що містять поряд з карбонільною групою ненасичені подвійні чи потрійні зв'язки в алкільному радикалі. Типовим представником ненасичених альдегідів є *акролеїн (2-пропеналь)*, який одержують шляхом альдольно-кротонової конденсації формальдегіду з оцтовим альдегідом:

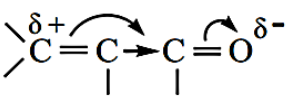


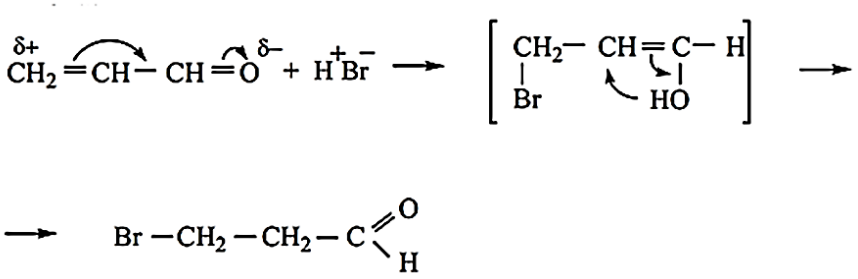
Крім того, його отримують окисненням пропену або дегідратацією гліцеролу.

Кротоновий альдегід (2-бутеналь) одержують шляхом кротонової конденсації оцтового альдегіду. *Вінілметилкетон (3-бутен-2-он)* отримують з вінілацетилену за реакцією Кучерова або кротоновою конденсацією формальдегіду з ацетоном через альдоль:

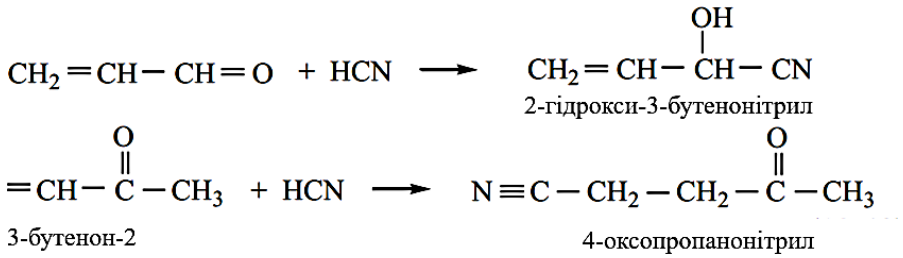


Хімічні властивості. Хімічні властивості ненасичених альдегідів і кетонів залежать від взаємного розташування та впливу карбонільної групи й кратних C = C зв'язків. При спряженні для них характерні специфічні властивості, що спричиняє суттєву поляризацію подвійного карбон-карбонового зв'язку, в наслідок чого приєднання галогеноводнів за подвійним C = C зв'язком відбувається не за правилом В. Марковнікова, а навпаки:

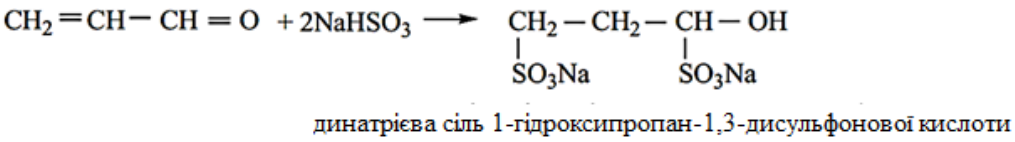




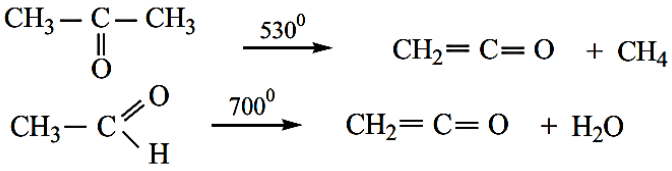
Приєднання HCN (ціанідної кислоти) для альдегідів проходить по карбонільній, а для кетонів – по С = С зв'язку:



Приєднання гідросульфіту натрію відбувається як по карбонільній групі, так і по подвійному зв'язку:



Кетени. Кетенами називаються сполуки із системою кумульованих подвійних зв'язків >C=C=O, які подібні до алкадієнів типу аллену $CH_2=C=CH_2$. Кетени отримують піролізом ацетону або оцтової кислоти:



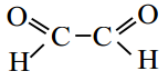
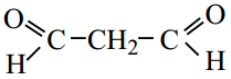
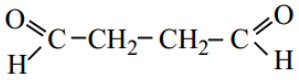
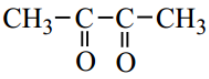
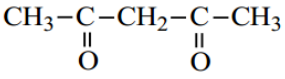
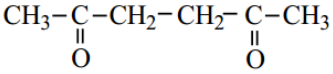
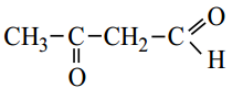
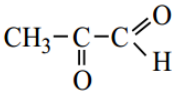
Кетени є електрофільними реагентами з електрофільним центром на атомі Карбону в *sp*-гібридизованому стані. Тому вони проявляють високу реакційну здатність і реагують з водою, спиртами, кислотами (нуклеофільними сполуками).

5. Дикарбонільні сполуки.

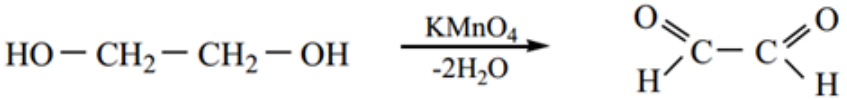
Наявність двох карбонільних груп характерна для діальдегідів, дикетонів або альдегідокетонів (Таблиця 1).

Таблиця 1

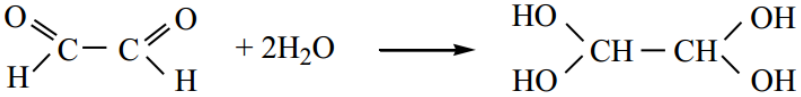
Номенклатура дикарбонільних сполук

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
Діальдегіди		
	Етандіаль	Гліоксаль (α-діальдегід)
	Пропандіаль	Малоновий альдегід (β-діальдегід)
	Бутандіаль	Бурштиновий альдегід.
Дикетони		
	2,3-бутандіон	Біацетил
	2,4-пентандіон	Ацетилацетон
	2,5-гександіон	Ацетонілацетон
Альдегідокетони		
	3-оксобутаналь	Формілацетон
	2-оксопропаналь	Піровиноградний альдегід

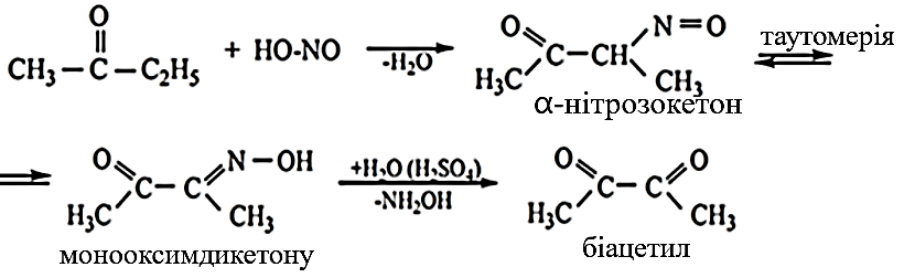
Перший представник ряду діальдегідів – **гліоксаль.** Гліоксаль отримують м'яким окисненням етиленгліколю або оцтового альдегіду.



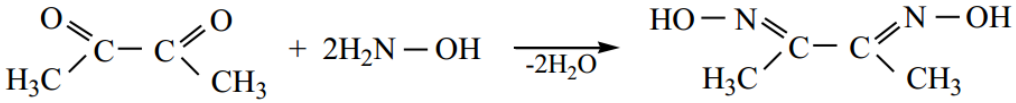
Гліоксаль проявляє всі властивості альдегідів. Він, подібно до формальдегіду, приєднує воду з утворенням відповідного гідрату (наприклад, тетрагідроксиетану):



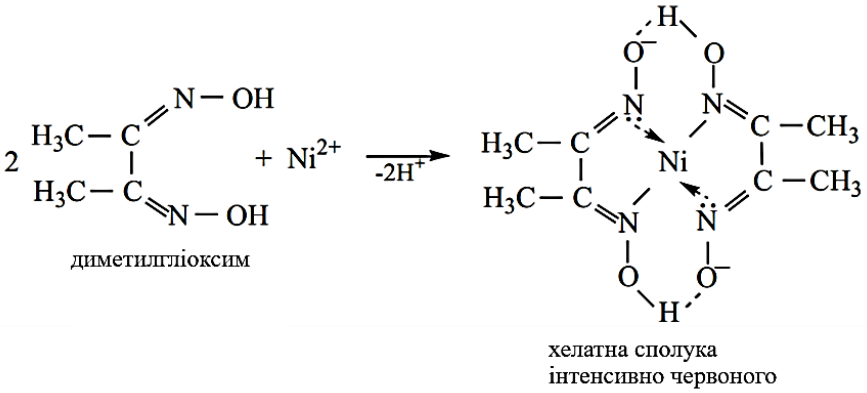
Біацетил отримують із метилетилкетону:



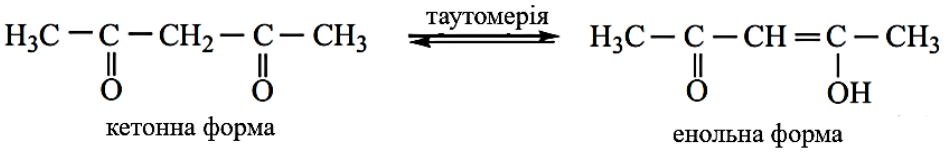
α-Дикетони володіють підвищеною реакційною здатністю, легко утворюють диоксими (наприклад, диметилгліоксим):



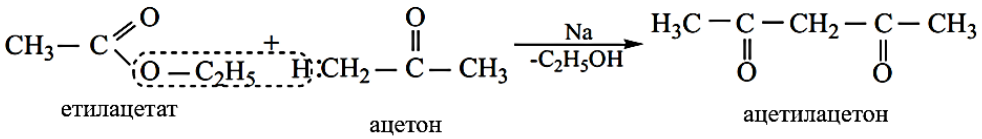
Диметилгліоксим (реактив Чугаєва) використовують як реактив на іони Ni^{2+} з утворенням комплексної сполуки (хелату) яскраво-червоного кольору:



Ацетилацетон (2,4-пентандіон) схильний до кето-енольної таутомерії:



Ацетилацетон отримують конденсацією за Л. Кляйзеном з етилацетату й ацетону:



Окремі представники. *Гліоксаль (диформіл, щавлевий альдегід)* – кристалічна речовина жовтого кольору з різким запахом формальдегіду.

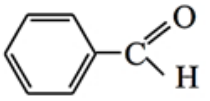
Гліоксаль є цінним будівельним блоком в органічному синтезі, особливо в синтезі гетероциклів (імідазол).

Діацетил (диметилгліоксаль, 2,3-бутандіон) – жовто-зелена рідина, застосовують як ароматизуючу речовину в харчовій промисловості, для затвердіння желатини в фотоемульсіях та деяких клеях.

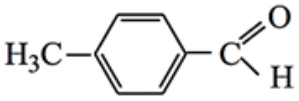
6. Ароматичні альдегіди та кетони.

Ароматичні альдегіди і кетони – похідні аренів, в молекулах яких один або декілька атомів Гідрогену радикала заміщені на альдегідну або кетонну групу. Близькі до цієї групи оксосполук – жирно-ароматичні альдегіди і кетони – похідні гомологів бензену, в боковому ланцюзі яких атом Гідрогену радикала заміщений на карбонільну групу.

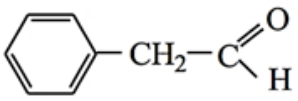
За номенклатурою IUPAC назви арилальдегідів утворюють із назви арилу (Ar) і суфіксів -карбальдегід, -дикарбальдегід і т. ін.



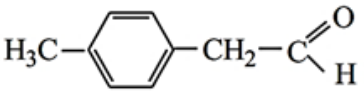
бензойний альдегід



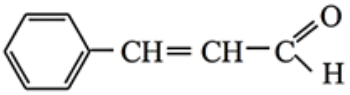
n-толуїловий альдегід



фенілоцтовий альдегід

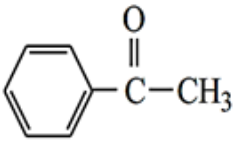


n-толілоцтовий альдегід

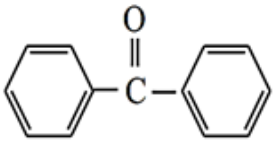


корічний альдегід

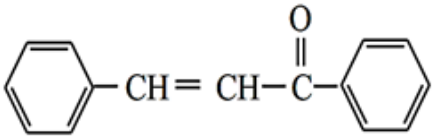
Для кетонів за номенклатурою IUPAC, у яких до ланцюга, що містить одну або кілька карбонільних груп, приєднано один або більше ароматичних замісників, назви утворюють за назвою ациклічного вуглеводню, до якої додають радикальну назву ароматичного замісника, а кетогрупу визначають суфіксом *-он*. Але застосовують її рідко. Найчастіше використовують раціональну або тривіальну номенклатуру:



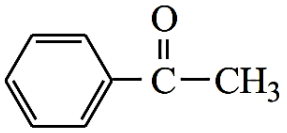
фенілетанон



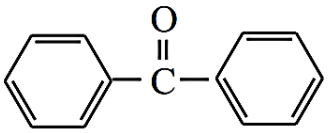
дифенілметанон



1,3-дифенілпропенон



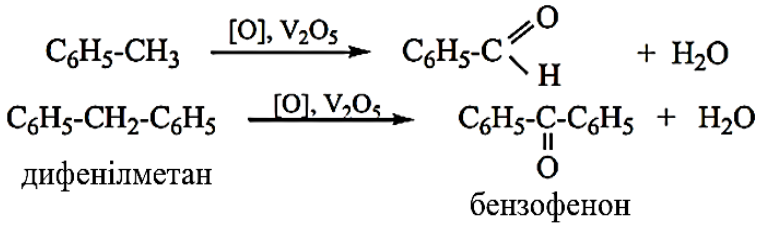
метилфенілкетон



дифенілкетон

Способи одержання:

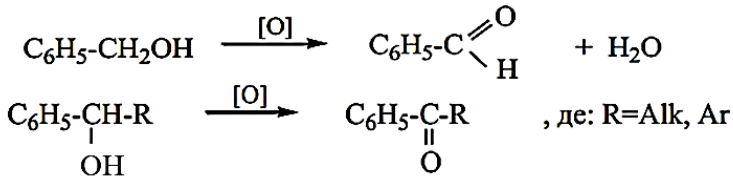
- Окиснення ароматичних вуглеводнів (алкіларенів або діарилметанів):



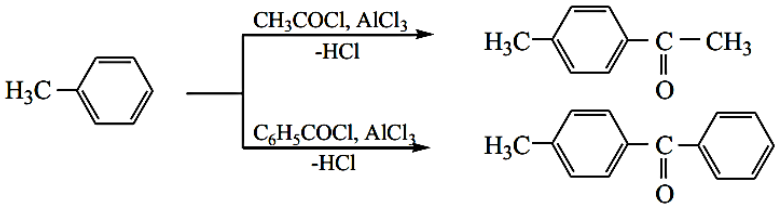
дифенілметан

бензофенон

- Окиснення ароматичних спиртів:



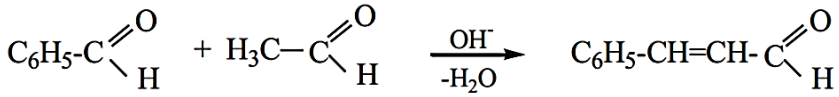
- Пряме введення карбонільної групи >C=O. У присутності кислот Льюїса арени реагують з ацилгалогенідами з утворенням кетонів (ацилювання за Фріделем-Крафтсом):



Фізичні та хімічні властивості.

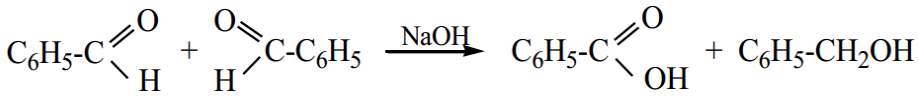
Карбонільні сполуки аренів – безбарвні рідини або кристалічні речовини. За хімічними властивостями схожі до насичених альдегідів і кетонів аліфатичного ряду. Вони легко вступають у реакції приєднання й заміщення (взаємодія з HCN, $NaHSO_3$, NH_2-NH_2, NH_3, NH_2OH, NH_2-NH-C_6H_5, відновлення). Проте мають і специфічні особливості:

Ароматичні альдегіди й діарилкетони не вступають в альдольну конденсацію, тому що в α-положенні відносно карбонільної групи відсутні атоми Гідрогену. Проте з карбонільними аліфатичними сполуками реагують (конденсація Л. Кляйзена):

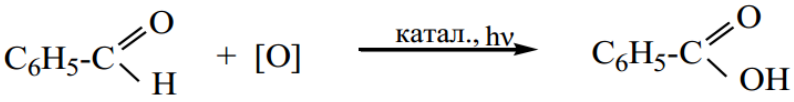


коричний альдегід

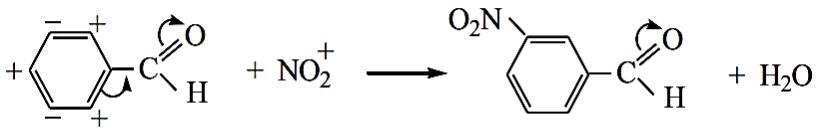
- **Реакція С. Канніццаро** (реакція диспропорціонування або реакція гідридного переміщення):



- **Реакція окиснення.** Ароматичні альдегіди легко окислюються вже на повітрі. Для аліфатичних альдегідів це не характерно:



- **Реакція електрофільного заміщення в бензеновому ядрі.** Карбонільна група проявляє електроно-акцепторні властивості (замісник II роду), внаслідок чого π-електронна густина в *о*- і *п*-положеннях зменшується. Під час дії електрофільних реагентів новий замісник спрямовується в *м*-положення:



м-нітробензальдегід

Окремі представники. *Бензальдегід (бензойний альдегід)* – безбарвна рідина із запахом гіркого мигдалю. Міститься в багатьох ефірних оліях, кісточках слив, персиків, абрикос, гіркого мигдалю. Застосовують для одержання запашних речовин – жасминальдегіду та коричного альдегіду, в парфумерній та харчовій промисловості, як вихідну речовину для одержання арилметанових барвників.

Коричний альдегід (β-фенілакролеїн, 3-фенілпропен-2-аль-1) – рідина з приємним запахом. Застосовують як запашну речовину в парфумерній і харчовій промисловості, а також для одержання коричного спирту.

Ацетофенон (метилфенілкетон) – безбарвна кристалічна речовина із запахом черемшини. Застосовують для одержання стирену, полістирену, термоелектропластів, як запашну речовину (запах черемшини) в парфумерній промисловості при виробництві мил, парфумів і, як вихідну речовину, для синтезу багатьох медикаментів.

ЛЕКЦІЯ VI

ТЕМА: КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Мета: Сформувати уявлення про представників класу карбонових кислот; засвоїти номенклатуру, види ізомерії, способи отримання, хімічні властивості, окремі представники та їх застосування.

Навчальні питання:

1. Класифікація карбонових кислот.
2. Одноосновні насичені карбонові кислоти:
   2.1. Ізомерія, способи одержання.
   2.2. Фізичні властивості.
   2.3. Хімічні властивості.
3. Одноосновні ненасичені карбонові кислоти.
4. Ароматичні карбонові кислоти.
5. Двохосновні насичені карбонові кислоти.
6. Двохосновні ненасичені карбонові кислоти.
7. Оксикарбонові кислоти.
8. Альдегідо- та кетокислоти (оксокислоти).

1. Класифікація карбонових кислот.

Карбонові кислоти – похідні вуглеводнів, які мають у складі молекул одну або декілька карбоксильних груп –СООН. Кількість карбоксильних груп –СООН визначає основність кислот.

Класифікація. Залежно від природи вуглеводневого радикалу розрізняють:

- ациклічні;
- циклічні;
- насичені;
- ненасичені;
- ароматичні;
- циклопарафінові карбонові кислоти.

За основністю кислоти поділяють на:

- *одно-;*
- *дво-;*
- *багатоосновні* карбонові кислоти.

Крім карбоксильних груп в молекулах карбонових кислот можуть бути й інші функціональні групи, які зумовлюють властивості, не характерні для сполук лише з карбоксильними групами. Так, при наявності в карбонових кислотах гідроксильної групи їх відносять до *гідроксикислот*, альдегідної групи – до *альдегідокислот*, кетонної групи – до *кетокислот*, *амінної* групи ($–NH_2$) – до *амінокислот,* тощо.

2. Одноосновні насичені карбонові кислоти.

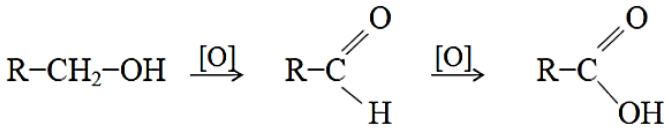
Одноосновні насичені кислоти – похідні алканів, в молекулі яких атом Гідрогену заміщений на карбоксильну групу. Іноді їх називають кислотами жирного ряду, оскільки окремі з них виділені з продуктів гідролізу жирів.

2.1. Ізомерія, способи одержання.

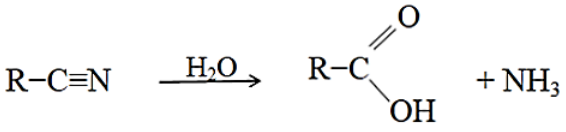
Ізомерія насичених монокарбонових кислот зумовлена різною структурою радикала, сполученого з карбоксильною групою. Перші три представники гомологічного ряду не мають ізомерів. Зі збільшенням числа атомів Карбону в молекулі кислоти кількість структурних ізомерів зростає.

Способи одержання. Карбонові кислоти в природі знаходяться у вільному (наприклад, мурашина – у виділеннях мурашок, в сечі та поті тварин, кропиві, деяких овочах і фруктах) і зв'язаному (наприклад, ВЖК у вигляді тригліцеридів) станах. Більшість карбонових кислот одержують методами органічного синтезу.

- **Окиснення первинних спиртів і альдегідів.** Первинні спирти окислюються до карбонових кислот через стадію утворення альдегіду. Як окисники використовують калій дихромат, калій перманганат та ін.:



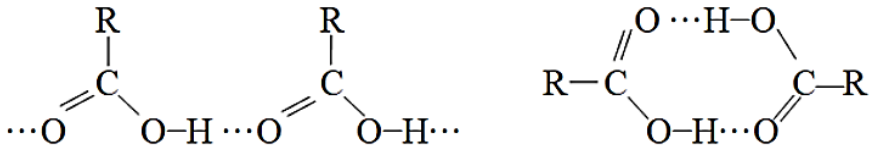
- **Гідроліз нітрилів.** При нагріванні нітрилів з водними розчинами кислот і лугів вони піддаються гідролізу з утворенням карбонових кислот:



Даний спосіб дозволяє отримувати будь-які кислоти.

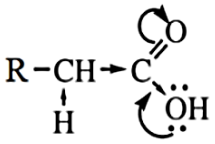
2.2. Фізичні властивості.

Нижчі карбонові кислоти до C_3 за звичайних умов є рідинами з гострим запахом. Кислоти з C_4–C_9 – маслянисті рідини з неприємним запахом, що нагадує запах поту. Карбонові кислоти з числом атомів Карбону C_{10} і вище є твердими речовинами. Мурашина, ацетатна та пропіонова кислоти змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях. Зі збільшенням молекулярної маси кислоти розчинність у воді сильно зменшується. Вищі карбонові кислоти нерозчинні у воді. Температури кипіння кислот значно вищі за температури кипіння спиртів з тим самим числом атомів Карбону. Це свідчить про те, що кислоти більш асоційовані, ніж спирти. На відміну від спиртів, для яких характерні тільки лінійні асоціати, карбонові кислоти, внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків, утворюють як лінійні, так і циклічні асоціати у вигляді димерів:



2.3. Хімічні властивості.

Реакційна здатність карбонових кислот визначається переважно наявністю в їх структурі карбоксильної групи. Неподілена пара електронів атома Оксигену гідроксильної групи в карбоксильній групи вступає у спряження з π-електронами карбонільної групи (π-спряження). В результаті зміщення електронної густини, зв'язок О–Н є сильно поляризованим, що приводить до появи у карбоксильної групи ОН-кислотного центру. Крім того, в молекулі карбонової кислоти відбувається зміщення електронної густини з вуглеводневого залишку, що приводить до появи С–Н-кислотного центру при α-карбоновому атомі:



Виходячи з наведеної будови карбонових кислот, основні їх реакції можна умовно поділити на чотири групи:

1. Реакції за участю зв'язку О–Н (кислотні властивості).
2. Реакції заміщення гідроксильної групи.
3. Заміщення атомів Гідрогену при α-атомі Карбону.
4. Окиснення та відновлення.

- **Реакції за участю зв'язку О–Н (кислотні властивості).**

Кислотні властивості карбонових кислот зумовлені здатністю відщеплювати атом Гідрогену карбоксильної групи. У водних розчинах карбонові кислоти дисоціюють за схемою:

$$R - COOH \leftrightarrow RCOO^- + H^+$$

В процесі дисоціації утворюється стійкий карбоксилат-іон, в якому обидва атоми Оксигену рівноцінні, а негативний заряд делокалізований між ними. Сила кислоти визначається стійкістю аніона, що утворюється, тому карбонові кислоти перевершують за кислотними властивостями спирти та феноли, де можливість делокалізації заряду в аніоні менша. На силу карбонових кислот впливає структура вуглеводневого радикалу, з'єднаного з карбоксильною групою, та замісники в ньому.

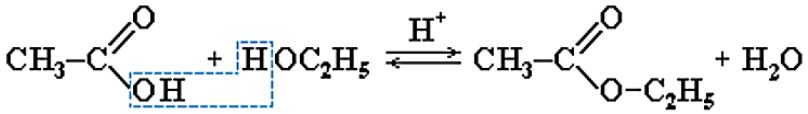
Утворення солей. Карбонові кислоти при взаємодії з активними металами, основними оксидами, гідроксидами та карбонатами лужних металів утворюють солі:

$$2CH_3{-}COOH + Zn \rightarrow Zn(CH_3COO)_2 + H_2\uparrow;$$
$$2CH_3{-}COOH + MgO \rightarrow Mg(CH_3COO)_2 + H_2O;$$
$$CH_3{-}COOH + NaOH \rightarrow Na(CH_3COO) + H_2O;$$
$$2CH_3{-}COOH + NaHCO_3 \rightarrow Zn(CH_3COO)_2 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

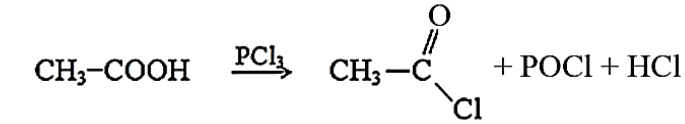
У назвах солей карбонових кислот частіше застосовують тривіальні латинські назви. Солі мурашиної кислоти мають загальну назву – форміати, ацетатної – ацетати, пропіонової – пропіонати, масляної – бутирати.

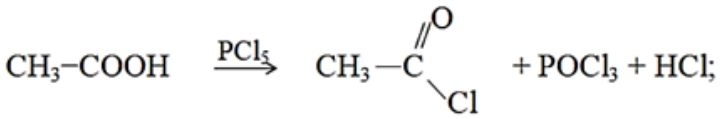
- **Реакції заміщення гідроксильної групи.**

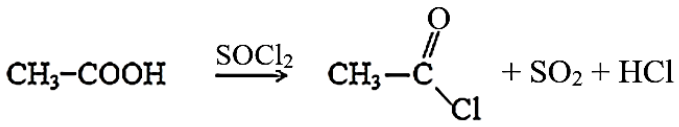
Взаємодія зі спиртами (реакція естерифікації). Карбонові кислоти при нагріванні в присутності H_2SO_4 (конц.) реагують зі спиртами, утворюючи естери (реакція естерифікації):



Взаємодія з галогенуючими реагентами (PCl_3, PCl_5, PBr_3, $SOCl_2$). При дії на карбонові кислоти хлоридів фосфору(III) та фосфору(V), броміду фосфору(III) або тіонілхлориду $SOCl_2$ утворюються галогенангідриди карбонових кислот:

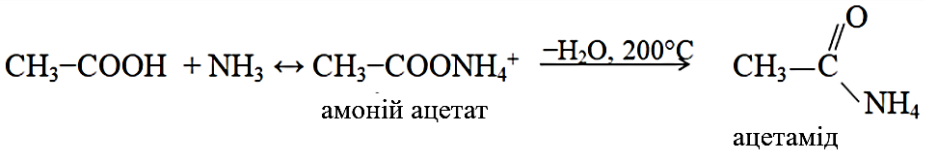






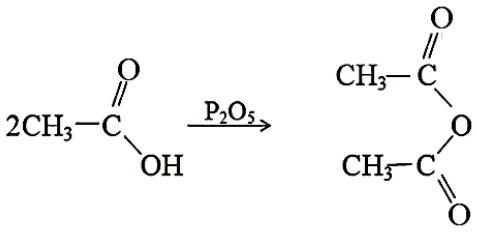
Галогенангідриди карбонових кислот – реакційно здатні речовини, які широко застосовуються в органічному синтезі.

Взаємодія з амоніаком і амінами. При обробці амоніаком, первинними або вторинними амінами утворюються амонієві солі, які при піролізі відщеплюють воду та перетворюються на аміди:

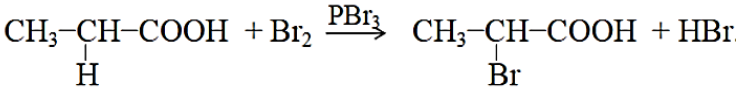


Утворення ангідридів кислот.

В присутності водовіднімаючих засобів, з яких частіше застосовують P_2O_5, карбонові кислоти при нагріванні піддаються міжмолекулярній дегідратації з утворенням ангідридів:

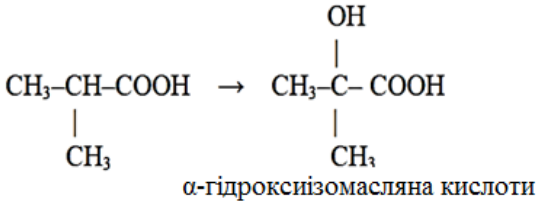


- **Реакції заміщення атомів Гідрогену при α-карбоновому атомі.** Внаслідок електроно-акцепторних властивостей карбоксильної групи атоми Гідрогену при α-карбоновому атомі набувають рухливості. Так, при обробці карбонових кислот хлором або бромом у присутності каталізатора PCl_3 або PBr_3 атоми Гідрогену при α-карбоновому атомі заміщуються на галоген (реакція Гель-Фольгарда-Зелінського):

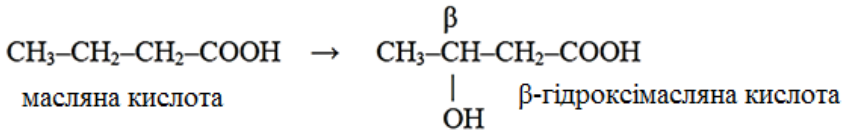


- **Окиснення та відновлення.** Монокарбонові кислоти, за виключенням мурашиної, досить стійкі до дії окисників. Мурашина кислота легко окислюється $KMnO_4$ та іншими окисниками з утворенням карбонатної кислоти, яка розкладається на CO_2 та H_2O.

Карбонові кислоти, що мають третинний атом Карбону, при окисненні перетворюються в α-гідроксикислоти:



При дії на карбонові кислоти пероксиду Гідрогену утворюються β-гідроксикислоти:



β-окиснення карбонових кислот. Відбувається в клітинах живих організмів. При цьому, під впливом відповідних ферментів, поступово скорочується карбоновий ланцюг радикала на два атоми Карбону, починаючи від карбоксильної групи. Найпростішим прикладом такого процесу може бути β-окиснення масляної кислоти, складової частини молочного жиру:



Специфічні реакції карбонових кислот. До них належить реакція декарбоксилювання – відщеплення CO_2 від карбоксилу карбонових кислот та їх похідних (аміно-, альдегідо-, кето- і гідроксикислот):

$$CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3.$$

3. Одноосновні ненасичені карбонові кислоти.

До ненасичених карбонових кислот належать кислоти, які містять у вуглеводневому радикалі кратний зв'язок. У номенклатурі ненасичених кислот широко застосовуються тривіальні назви. За номенклатурою ІЮПАК назви ненасичених кислот складають аналогічно насиченим, використовуючи суфікс -ен (-єн) для позначення подвійного зв'язку та суфікс -ин (-ін) для позначення потрійного, з зазначенням положення кратного зв'язку в карбоновому ланцюзі. Назви деяких ненасичених одноосновних кислот наведено в Таблиці 2.

Ізомерія. Для ненасичених одноосновних кислот характерна структурна ізомерія, зумовлена різною структурою карбонового радикала і положенням кратного зв'язку, а також геометрична ізомерія, яка пов'язана з різним розміщенням замісників відносно площини подвійного зв'язку.

Способи отримання. Для добування ненасичених кислот використовують методи синтезу насичених карбонових кислот. Як вихідні речовини

застосовуються ненасичені сполуки, наприклад окиснення ненасичених первинних спиртів і альдегідів за м'яких умов, гідроліз нітрилів та ін.

Таблиця 2

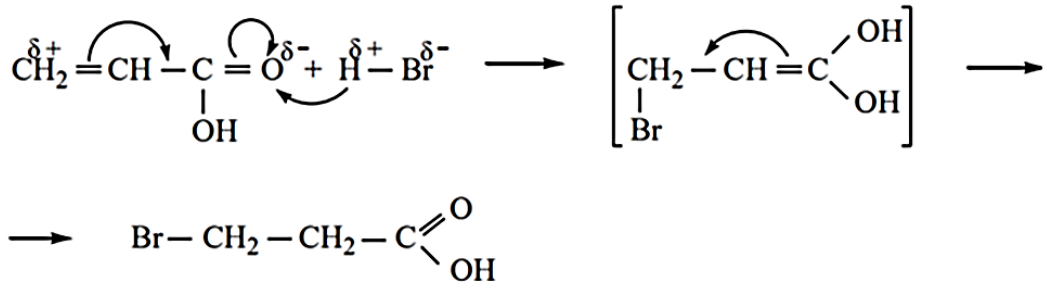
Формула кислоти	Назва кислоти
CH_2=CH–COOH	Акрилова, проп-2-енова
CH_2=C(CH_3)–COOH	Метакрилова, 2-метилпроп-2-енова
CH_2=CH–CH_2–COOH	Вінілацетатна, бут-3-енова
CH_3–CH=CH–COOH	Кротонова
CH_3–$(CH_2)_7$–CH=CH–$(CH_2)_7$–COOH	Олеїнова
CH_3–$(CH_2)_4$–CH=CH–CH_2–CH=CH–$(CH_2)_7$–COOH	Лінолева

Фізичні властивості. За звичайних умов ненасичені кислоти є безбарвними рідинами або кристалічними речовинами. Нижчі представники добре розчинні у воді, мають різкий подразнюючий запах. Зі збільшенням молекулярної маси кислоти розчинність у воді зменшується. Вищі ненасичені кислоти не розчинні у воді та добре розчиняються в органічних розчинниках.

Хімічні властивості. Реакційна здатність ненасичених одноосновних кислот зумовлена наявністю у їх структурі карбоксильної групи і кратного зв'язку. За рахунок карбоксильної групи ненасичені кислоти вступають у реакції, характерні для насичених кислот, зокрема, вони утворюють солі, галогенангідриди, ангідриди, естери, аміди.

За кратним зв'язком у вуглеводневому радикалі ненасичені кислоти виявляють властивості алкенів (алкінів). Так, для них характерні реакції приєднання, окиснення та полімеризації.

Приєднання галогеноводнів до α, β-ненасичених кислот проходить *проти* правила В. Марковникова, що пояснюється особливостями їх електронної будови:



α, β-ненасичені кислоти, особливо з потрійним зв'язком, є сильнішими кислотами у порівнянні з відповідними насиченими. Це пояснюється підвищенням стійкості аніона за рахунок делокалізації заряду по спряженій системі.

Окремі представники.

Акрилова кислота – безбарвна рідина з різким запахом, легко полімеризується з утворенням поліакрилової кислоти. Важливе практичне значення мають полімери на основі естерів акрилової кислоти – поліакрилати, які знаходять застосування в медицині для виготовлення зубних протезів.

Метакрилова кислота – безбарвна рідина, яка легко полімеризується. Важливе значення має метиловий естер метакрилової кислоти, полімеризацією якого добувають поліметилметакрилат – органічне скло (плексиглас).

Олеїнова кислота – безбарвна маслянистa рідина без смаку та запаху. У вигляді естерів гліцерину входить до складу рослинних олій. Особливо багато олеїнової кислоти міститься в оливковій, мигдальній та соняшниковій оліях. Олеїнова кислота є цис-ізомером. Її транс-ізомер називається елаїдиновою кислотою. Рослинні олії, які містять гліцериди ненасичених кислот з двома й більше подвійними зв'язками, називаються *висихаючими*. Під час окиснення вони поглинають кисень, утворюючи гідропероксиди, і, таким чином, полімеризуються за подвійними зв'язками, утворюючи полімерну плівку. До таких олив належать: тунгутова, лляна, макова, горіхова, конопляна, ріпакова. У склад їх гліцеридів входять:

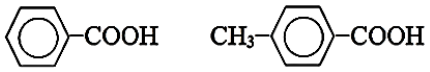
лінолева (цис-) $CH_3–(CH_2)_4–CH=CH–CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–COOH$;

ліноленова (цис-) $CH_3–CH_2–CH=CH–CH_2–CH=CH–CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–COOH$ та інші ненасичені карбонові кислоти.

4. Ароматичні карбонові кислоти.

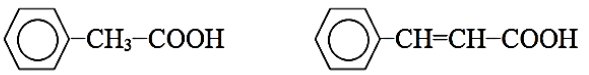
Ароматичними карбоновими кислотами називають органічні кислоти, в яких карбоксильна група безпосередньо сполучена з ароматичним ядром.

Найпростішим представником аренкарбонових кислот бензольного ряду є бензенова кислота. У відповідності до номенклатурних правил ІЮПАК інші гомологи цього ряду розглядають як похідні бензенової кислоти, наприклад:



бензенова кислота 4-метилбензенова кислота

Карбонові кислоти, в яких карбоксильна група розміщена в боковому карбоновому ланцюзі ароматичного вуглеводню, розглядають як похідні кислот аліфатичного ряду:

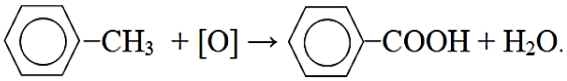


фенілацетатна кислота 3-фенілпропенова кислота

Способи добування.

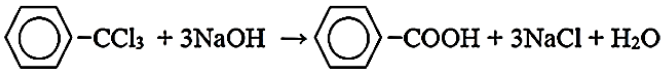
Ароматичні карбонові кислоти можна одержати такими самими способами, що й аліфатичні.

- Окиснення гомологів бензену. Даний метод є одним з найчастіше застосовуваних для добування аренкарбонових кислот. Окисненню піддають, головним чином, метиларени. Як окисники, зазвичай, використовують $KMnO_4$, CrO_3 або кисень у присутності солей кобальту та марганцю:



- Гідроліз тригалогенепохідних ароматичних вуглеводнів

При нагріванні з водним розчином лугу ароматичних тригалогенопохідних, що містять атоми галогену при одному атомі Карбону, останні піддаються гідролізу, утворюючи аренкарбонові кислоти:



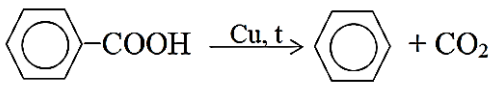
трихлорметилбензен бензенова кислота

- Гідроліз нітрилів.

Фізичні властивості. Ароматичні одноосновні кислоти – безбарвні кристалічні речовини, деякі з них мають слабкий приємний запах. Нижчі гомологи малорозчинні у воді. Ароматичні кислоти добре розчиняються в етанолі та етерах.

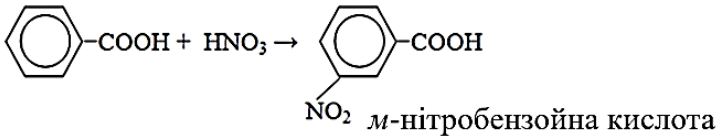
Хімічні властивості. Реакційна здатність ароматичних карбонових кислот зумовлена наявністю в їх структурі карбоксильної групи та бензенового ядра. За карбоксильною групою для них характерні реакції, властиві насиченим одноосновним кислотам, а саме, утворення солей, галогенангідридів, ангідридів, етерів.

За кислотністю ароматичні одноосновні кислоти перевищують насичені (крім мурашиної) та ненасичені кислоти аліфатичного ряду, що пов’язано з підвищенням стійкості аніона за рахунок делокалізації заряду по спряженій системі бензенового кільця. В міру віддалення ароматичного ядра від карбоксильної групи кислотність зменшується. При нагріванні ароматичних кислот у присутності мідного порошку або солей міді за температури вище 200 °С відбувається їх декарбоксилювання:



Бензенове кільце цих кислот здатне вступати в реакції електрофільного заміщення (нітрування, сульфування, галогенування), властиві ароматичним вуглеводням. Ці реакції проходять значно важче, ніж для незаміщеного бензену, тому що карбоксильна група дезактивує бензенове кільце.

Як орієнтант ІІ роду, карбоксильна група спрямовує замісники в *м*-положення:



м-нітробензойна кислота

5. Двохосновні насичені карбонові кислоти.

Двохосновними кислотами називають похідні вуглеводнів, які містять у своєму складі дві карбоксильні групи.

В номенклатурі двохосновних карбонових кислот широко застосовують тривіальні назви. За систематичною номенклатурою назви кислот утворюють з назв відповідних вуглеводнів з додаванням множного префікса -ді-, суфікса -ова та слова «кислота». Більш вживаними є тривіальні назви.

Таблиця 3

Формула	Номенклатура	
	тривіальна	систематична
HOOC–COOH	Оксалатна	Етандіова
HOOC–CH_2–COOH	Малонова	Пропандіова
HOOC–$(CH)_2$–COOH	Бурштинова	Бутандіова
HOOC–$(CH)_3$–COOH	Глутарова	Пентандіова
HOOC–$(CH)_4$–COOH	Адипінова	Гександіова

Ізомерія. Ізомерія дикарбонових кислот зумовлена різною структурою карбонового ланцюга молекули.

Способи отримання. Двохосновні кислоти одержують тими самими методами, що й одноосновні кислоти. Як вихідні речовини використовуючи відповідні дифункціональні сполуки.

- Окиснення гліколів, діальдегідів і гідроксикислот:

$$\underset{\text{пропіленгліколь}}{HO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{малонова кислота}}{COOH{-}CH_2{-}COOH}$$

$$\underset{\text{гліоксаль}}{COH{-}COH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{оксалатна кислота}}{COOH{-}COOH}$$

$$\underset{\beta\text{-гідроксіпропіонова кислота}}{HO{-}CH_2{-}COOH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{малонова кислота}}{COOH{-}CH_2{-}COOH}$$

- Гідроліз динітрилів.

Фізичні властивості. Двохосновні кислоти – білі кристалічні речовини, добре розчинні у воді.

Хімічні властивості:

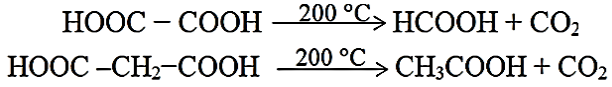
- *Здатність до дисоціації.*

За першим ступенем двохосновні кислоти виявляють сильніші кислотні властивості, ніж одноосновні кислоти з тим самим числом атомів Карбону. Це зумовлено взаємним впливом карбоксильних груп за рахунок індуктивного ефекту. Друга карбоксильна група, виявляючи електроноакцепторні властивості, сприяє делокалізації заряду аніона, тим самим підвищуючи його стійкість. В міру віддалення карбоксильних груп одна від одної їх взаємний вплив слабшає, внаслідок чого кислотність за першим ступенем знижується. Відрив протона від другої карбоксильної групи відбувається значно важче внаслідок низької стабільності діаніона. Тому, за другим ступенем кислотність двохосновних кислот значно менша, ніж за першим, особливо для оксалатної та малонової кислот.

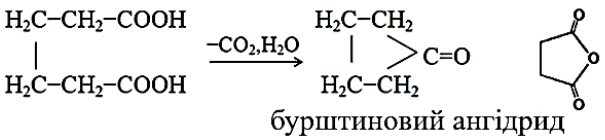
За хімічними властивостями двохосновні кислоти багато в чому схожі з одноосновними. Вони утворюють одні й ті самі функціональні похідні, з тою лише різницею, що реакції можуть відбуватись за участю як однієї, так і обох карбоксильних груп. Наприклад, вони утворюють нейтральні та кислі солі, повні та неповні естери, галогенангідриди, аміди.

- *Відношення двохосновних кислот до нагрівання.*

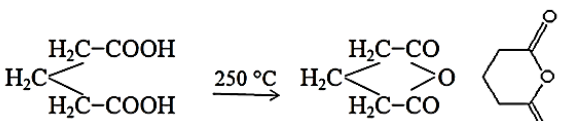
Двохосновні кислоти виявляють ряд специфічних властивостей, зокрема, вони по-різному реагують на нагрівання, а саме піддаються декарбоксилюванню (відщеплюють CO_2). Так, оксалатна і малонова кислоти при нагріванні вище температури плавлення відщеплюють CO_2 та утворюють, відповідно, мурашину та ацетатну кислоти:



Адипінова кислота при нагріванні до 300 °С перетворюється на циклічний кетон – циклопентанон. Бурштинова і глутарова кислоти при нагріванні утворюють циклічні ангідриди:



бурштиновий ангідрид



глутаровий ангідрид

Окремі представники.

Оксалатна кислота – біла кристалічна речовина, легко розчиняється у воді та спиртах. Міститься у вигляді солей в багатьох рослинах (щавель, ревінь та ін.). Солі оксалатної кислоти називають оксалатами. Кристали оксалату кальцію важко розчиняються у воді та можуть відкладатися при патологічних станах в нирках у вигляді каміння (нирковокам'яна хвороба). Застосовується оксалатна кислота для очистки металів від іржі та накипу, і, як протрава, у шкіряному виробництві.

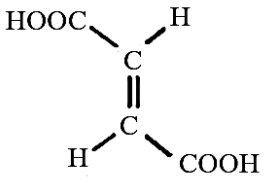
Бурштинова кислота. Солі бурштинової кислоти називають сукцинатами. Ця кислота, її естери та імід широко використовуються в органічному синтезі. *Адипінова кислота* – біла кристалічна речовина, малорозчинна у воді. Солі адипінової кислоти називають адипінатами. Застосовується, головним чином, у виробництві синтетичного волокна – найлону. Використовується також у харчовій промисловості та органічному синтезі.

6. Двохосновні ненасичені карбонові кислоти.

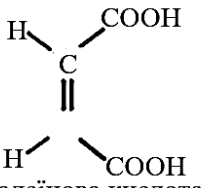
Ненасичені дикарбонові кислоти містять у своєму складі дві карбоксильні групи та кратний карбон-карбоновий зв'язок.

Найпростішими представниками ненасичених дикарбонових кислот є малеїнова та фумарова кислоти, які є геометричними ізомерами бутендіової кислоти HOOC–CH=CH–COOH.

Малеїнова кислота є цис-, а фумарова – транс-ізомером:



фумарова кислота

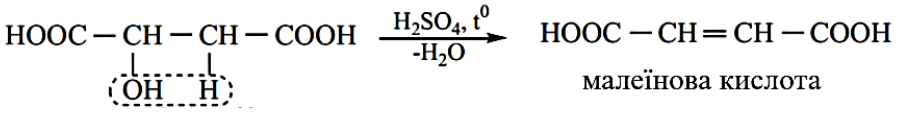


малеїнова кислота

Фумарова кислота зустрічається в багатьох рослинах. Малеїнову кислоту в природі не знайдено. Малеїнова кислота є джерелом отримання малеїнового ангідриду – промислового мономера у виробництві синтетичних смол і полімерів.

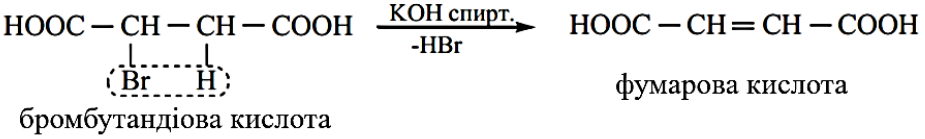
Способи отримання:

- Дегідратація гідроксикислот:



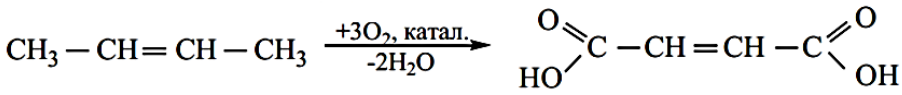
яблучна кислота — малеїнова кислота

- Реакція дегідрогалогенування дикарбонових кислот:



бромбутандіова кислота фумарова кислота

- Окиснення алкенів:



Хімічні властивості. Ненасичені дикарбонові кислоти – більш сильні кислоти порівняно з насиченими, оскільки взаємний вплив двох карбоксильних груп передається по спряженій системі σ-зв'язків сильніше. Реакційна здатність ненасичених дикарбонових кислот зумовлена наявністю в їх структурі двох карбоксильних груп і кратного зв'язку.

За участю *кратного зв'язку* відбуваються *реакції приєднання*. Так, при гідруванні малеїнової та фумарової кислот утворюється бурштинова кислота, при галогенуванні – дигалогенбурштинова кислота, приєднання води в присутності мінеральних кислот дає гідроксибурштинову (яблучну) кислоту. При окисненні двоосновних кислот розчином $KMnO_4$ утворюються оксикислоти. Так, при окисненні, з малеїнової кислоти утворюється виноградна кислота.

За рахунок *карбоксильних груп* ненасичені дикарбонові кислоти утворюють солі, складні естери, аміди тощо.

7. Оксикарбонові кислоти.

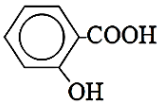
Оксикарбонові кислоти – гетерофункціональні сполуки, молекули яких в своєму складі мають два типи функціональних груп: спиртову та карбоксильну. Кількість карбоксильних груп визначає *основність* кислот. Відомі одноосновні, двохосновні, трьохосновні оксикислоти. Загальна кількість гідроксильних груп, що входять до складу оксикислот, включаючи гідроксили карбоксильних груп, визначає їх *атомність*. За характером радикала оксикислоти поділяють на насичені, ненасичені, аліциклічні, циклічні або ароматичні кислоти.

Завдяки наявності двох типів функціональних груп для цих сполук властивості реакції карбонових кислот і спиртів. Карбоксильна і спиртова групи можуть брати участь у хімічних реакціях окремо, незалежно одна від одної, або одночасно. Разом з цим спостерігається взаємний вплив цих груп в багатьох реакціях.

За систематичною номенклатурою назви оксикислот утворюють з додаванням префікса окси-, але найчастіше для оксикислот використовують тривіальні назви.

Таблиця 4

Окремі представники оксикислот

Формула	Назви оксикислот за номенклатурами	
	тривіальна	**IUPAC**
$OH–CH_2–COOH$	гліколева	оксіетанова
$CH_3–\underset{\displaystyle OH}{CH}–COOH$	молочна	2-гідроксипропанова
$HOOC–CH_2–\underset{\displaystyle OH}{CH}–COOH$	яблучна	2-гідрокси-бутан-1,4-діова
$HOOC–\underset{\displaystyle OH}{CH}–\underset{\displaystyle OH}{CH}–COOH$	винна	2,3-дигідроксибутан-1,2-діова
$HOOC–CH_2–\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle COOH}{C}}H–CH_2–COOH$	лимонна	3-гідрокси-3-карбоксипентадіова
	саліцилова	2-гідроксибензенова

Ізомерія. В оксикислотах зустрічаються:

- ізомерія ланцюга радикала, пов'язаного з карбоксилом;
- ізомерія взаємного положення карбоксилу і гідроксилу (α, β, γ і т.ін.).
- оптична ізомерія (багато оксикислот містять асиметричний атом Карбону).

Способи отримання. Присутність в оксикислотах гідроксильної і карбоксильної груп дозволяє одержувати ці сполуки як із спиртів, так і з кислот. В природі оксикарбонові кислоти утворюються ферментативним окисненням насичених кислот.

Фізичні властивості. Оксикислоти – густі рідини або тверді кристалічні речовини. Нижчі оксикислоти змішуються з водою у всіх співвідношеннях, а розчинність вищих кислот, зі збільшенням молекулярної маси, зменшується. Взагалі оксикислоти краще розчиняються, ніж відповідні їм карбонові кислоти. У цьому випадку позначається вплив гідрофільності гідроксильної групи. Оксикислоти плавляться при значно більш високих температурах, ніж відповідні насичені кислоти, а також краще розчиняються у воді.

Хімічні властивості:

1. Гідроксикислоти більш сильні кислоти, ніж відповідні карбонові, що пояснюється взаємним впливом карбоксильних та гідроксигруп. Для них характерні все реакції кислот та спиртів.

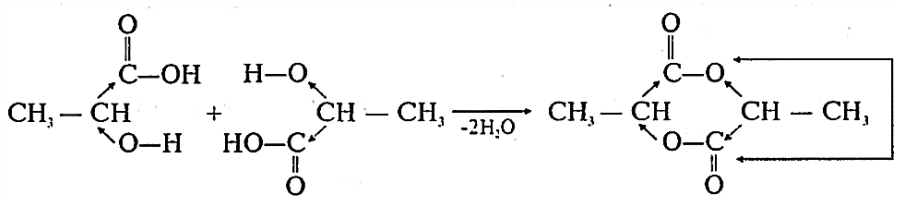
2. Для оксикислот характерні властивості, що зумовлені наявністю в їх молекулах одночасно спиртових і карбоксильних груп. При цьому хімічна

поведінка гідроксикислот значною мірою визначається віддаленістю спиртових груп від карбоксильних.

3. Реакції, що характерні лише для оксикислот:

- Відношення до нагрівання. При підвищенні температури оксикислоти легко дегідратуються, утворюючи різні продукти залежно від положення спиртової групи в радикалі (α-, β-, γ- і δ- гідроксикислоти).

α-оксикислоти, в результаті міжмолекулярного відщеплення води, утворюють циклічні естери – *лактиди*:



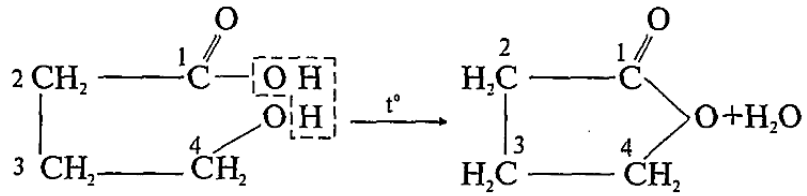
лактатна кислота лактид

При дегідратації *β-гідроксикислот* утворюються відповідні ненасичені карбонові кислоти:

$$^{ß}CH_2OH–CH_2–COOH \rightarrow H_2O + CH_2=CH–COOH$$

ß-гідроксипропіонова кислота акрилова кислота

При нагріванні *γ- і δ-гідроксикислот* виділяється вода, утворюються *лактони* – внутрішні естери:



γ-гідроксимасляна кислота лактон γ-гідроксимасляної кислоти

Окремі представники.

Гліколева кислота. Міститься в цукровій тростині. Її солі та естери називають гліколятами. Їх застосовують при фарбуванні вовни, дубленні шкір, для протравлювання літографічних пластин.

Молочна кислота утворюється при молочнокислому бродінні. Під час фізичної праці вміст молочної кислоти в м'язах значно зростає (під час відпочинку вона знову перетворюється на глікоген). Лівообертаюча молочна кислота (–) утворюється при бродінні цукрів, цукристих сполук (при квашенні капусти, дозріванні сиру та ін.) під дією специфічних бактерій. Взагалі, при різних мікробіологічних процесах утворюється рацемічна суміш молочної

кислоти. Лактати кальцію та феруму(II) застосовують при дефіциті кальцію та хронічних анеміях.

Яблучна кислота. У природі знаходиться у нестиглих яблуках, ягодах горобини, журавлини, малини, барбарису та ін.. Застосовується при виробництві вина, фруктових вод, кондитерських виробів, а також у синтезі лікарських препаратів. Її солі називають малатами.

Винні кислоти. У природі існує лише (+)-винна кислота, яка називається виннокам'яною. Винну кислоту застосовують при консервуванні харчових продуктів, фарбуванні, приготуванні штучних дріжджів, у виробництві дзеркал.

Лимонна кислота. Міститься в ягодах, плодах, хвої, стеблах махорки, а також у молоці та крові. Це один із найважливіших продуктів обміну речовин, який бере участь у циклі Кребса. Тринатрієву сіль лимонної кислоти застосовують у медицині як консервант донорської крові.

Серед ароматичних оксикислот велике практичне значення має саліцилова кислота. Її застосовують у виробництві лікарських препаратів – ацетилсаліцилової кислоти, саліциламіду, метилсаліцилату, фенілсаліцилату, оксафенаміду та ін., як індикатор в аналітичній хімії, антисептик у харчовій промисловості.

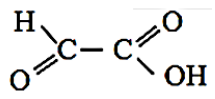
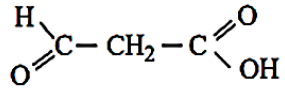
Галова кислота міститься у вигляді естерів у танінах дубової кори, у листі чаю, плодах гранату та ін. Галову кислоту застосовують у синтезі барвників, для одержання пірогалолу, а також як аналітичний реагент.

8. Альдегідо- та кетокислоти (оксокислоти).

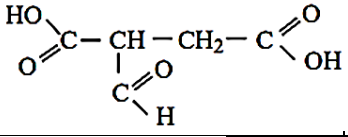
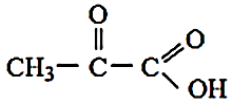
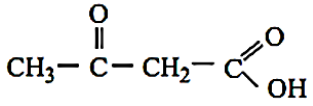
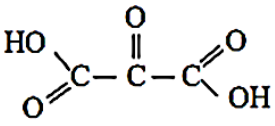
Альдегідо- та кетокислоти – сполуки, до складу молекул яких поряд з карбоксильною групою входить альдегідна або кетонна група. Карбонільна група >C=O називається *оксогрупою*.

В залежності від взаємного розташування карбоксильної і альдегідної чи кетонної груп, розрізнюють α-, β-, γ- і т.ін. оксокислоти. Для альдегідо- і кетокислот часто використовують емпіричні назви, наприклад:

Таблиця 5

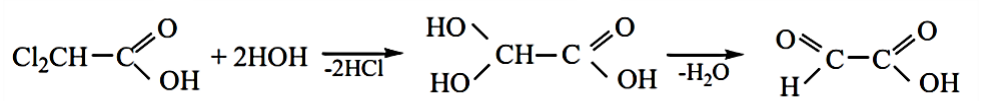
Формула	Назви оксокислот за номенклатурами		
	IUPAC	раціональна	тривіальна
	2-оксоетанова	формілмурашина	гліоксилова
	3-оксопропанова	формілоцтова	малон-альдегідна

Продовження таблиці 5

	2-формілбутандіо-ва	формілбурштинова	-
	2-оксопропанова	α-кетопропіонова	піровиноградна
	3-оксобутанова	ацетилоцтова	ацетооцтова
	2-оксопропандіова	кетомалонова	мезоксалова

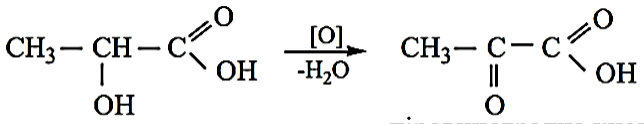
Способи отримання:

- Гідроліз гемінальних дигалогенкарбонових кислот:



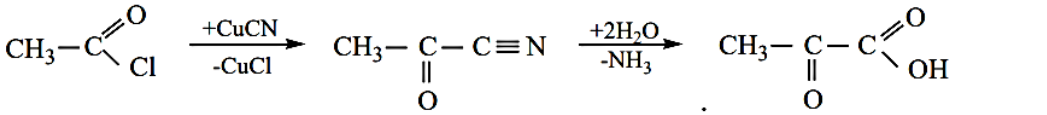
гліоксилова кислота

- Окиснення гідроксикислот, спиртів, гліколів:



піровиноградна кислота

- Взаємодія ацилгалогенідів з ціанідами з наступним гідролізом оксонітрилів:

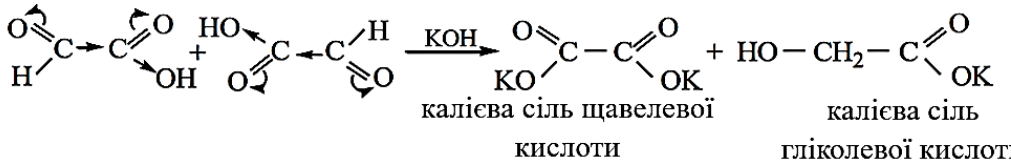


піровиноградна кислота

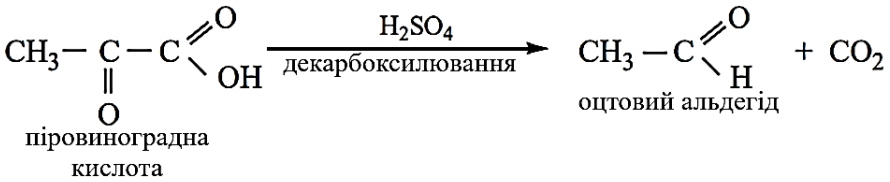
Хімічні властивості оксокислот. Оксокислоти мають типові хімічні властивості сполук, що зумовлені двома функціональними групами – карбоксильною й карбонільною (альдегідною або кетонною).

Кислотні властивості оксокислот виражені сильніше, ніж відповідних гідроксикислот. Для α-оксокислот характерні всі реакції, типові для карбоксильної і карбонільної груп. Взаємний індуктивний вплив вказаних груп збільшує їх реакційну здатність. Так, наприклад, гліоксилова кислота, внаслідок

високої поляризації альдегідної групи під дією карбоксильної, вступає в реакцію Канніццаро (окиснення-відновлення):



Такий взаємний вплив функціональних груп у випадку, наприклад, піровиноградної кислоти приводить до її розщеплення в присутності сульфатної кислоти або під час її нагрівання:



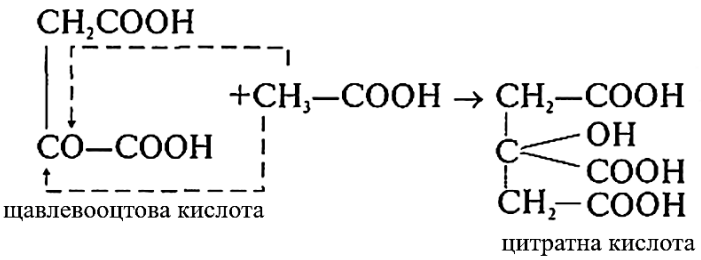
Альдегідо- і кетокислоти утворюють солі, естери, аміди, та ін. Альдегідокислоти при відновленні переходять в оксикислоти, а при окисненні – в двохосновні карбонові кислоти.

Окремі представники.

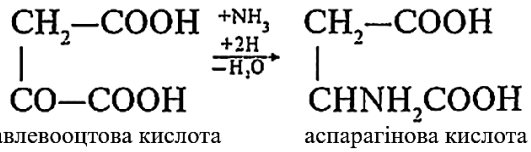
Важливим представником оксокислот є *піровиноградна кислота,* яка широко розповсюджена в природі. Піровиноградна кислота відіграє важливу роль в процесі обміну речовин (при розкладі та біосинтезі амінокислот білка). Пірувати (солі піровиноградної кислоти) – важливі хімічні сполуки в біохімії. Вони представляють собою кінцевий продукт метаболізму глюкози в процесі гліколізу.

Ацетооцтова кислота – один з проміжних продуктів розщеплення жирів в організмі людини і тварини. Вона входить до складу кетонових тіл (ацетооцтова кислота, ß-оксимасляна кислота і ацетон), які використовують у клінічній діагностиці для виявлення кетозів у хворих тварин.

Щавлевооцтова кислота – хімічна основа утворення в клітинах живих організмів цитратної кислоти (в циклі Кребса):



З щавлевооцтової кислоти в клітинах рослин і тварин внаслідок відновного амінування під впливом відповідних ферментів утворюється аспарагінова кислота (амінокислота):



щавлевооцтова кислота аспарагінова кислота

α-Кетоглутарова кислота – важливий продукт проміжного обміну вуглеводів у циклі трикарбонових кислот. З кетоглутарової кислоти клітини живих організмів шляхом амінування синтезують глутамінову кислоту.

ЛЕКЦІЯ VII

ТЕМА: БІОХІМІЧНІ СПОЛУКИ. ВУГЛЕВОДИ

Мета: Сформувати уявлення про представників класу вуглеводів; засвоїти номенклатуру, види ізомерії, способи отримання, хімічні властивості та значення вуглеводів.

Навчальні питання:

1. Вуглеводи, їх значення, класифікація.
2. Моносахариди, їх класифікація, будова молекул.
3. Оптична ізомерія моносахаридів.
4. Способи добування моносахаридів.
5. Хімічні властивості моносахаридів.
6. Дисахариди, загальна характеристика.
7. Відновлювальні та невідновлювальні дисахариди. Типи зв’язків.
8. Полісахариди. Гомополісахариди. Крохмаль. Глікоген. Целюлоза.
9. Гетерополісахариди. Гіалуронова кислота, хондроїтинсульфати, гепарин.

1. Вуглеводи, їх значення, класифікація.

Вуглеводи – природні речовини, які відповідно до хімічної класифікації є гідроксіальдегідами або гідроксикетонами, або продуктами їх конденсації. Вуглеводи складають до 80 % сухої речовини маси рослин та 2 % сухої речовини маси тварин. Більшість органічних сполук синтезується з вуглеводів, що утворюються в процесі фотосинтезу. Вуглеводи входять до складу нуклеїнових кислот, деяких ферментів, складних білків, гормонів, беруть участь у процесах зсідання крові.

Вуглеводи – продукти асиміляції вуглекислого газу зеленими рослинами й фотосинтезуючими мікроорганізмами. Цей процес називається фотосинтезом. При фотосинтезі енергія Сонця перетворюється в енергію хімічних зв'язків. Фотосинтез відбувається за участю ферментних систем і поглинаючих променеву енергію рослинних пігментів – хлорофілів:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{хлорофіл}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$
гексоза

В основі фотосинтезу лежить окисно-відновний процес, у якому електрони переносяться від донора-відновника (води, Гідрогену тощо) до акцептора (CO_2, ацетату), з утворенням відновлених сполук (вуглеводів) і виділенням кисню. Фотосинтез – єдиний процес у біосфері, який приводить до збільшення вільної енергії за рахунок зовнішнього джерела – Сонця і забезпечує існування на земній кулі всіх живих організмів. У ході еволюції біохімічних процесів значна частина простих вуглеводів, що утворилась внаслідок фотосинтезу, під впливом відповідних ферментних систем полімеризується в складніші і стійкіші вуглеводи:

$$\underset{\text{моносахариди}}{C_6H_{12}O_6} + C_6H_{12}O_6 \rightarrow \underset{\text{дисахариди}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O,$$

$$\underset{\text{дисахариди}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + C_6H_{12}O_6 \rightarrow \underset{\text{трисахариди}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + H_2O,$$

$$nC_6H_{12}O_6 \rightarrow \underset{\text{полісахариди}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O$$

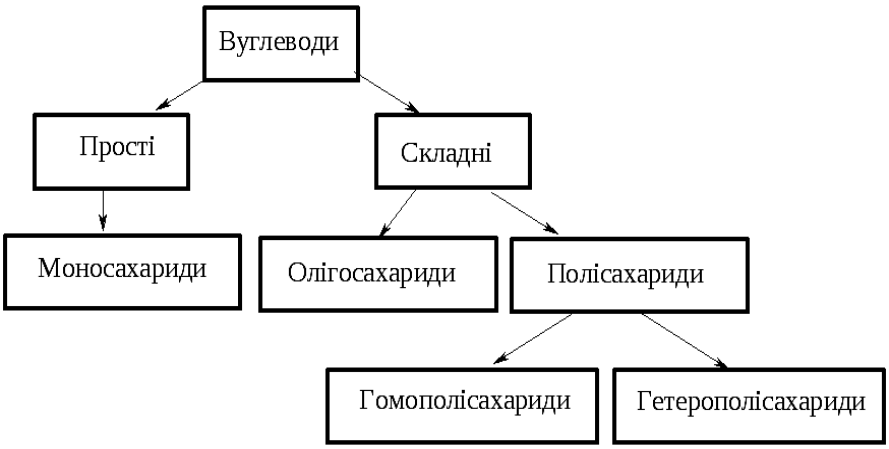


Рис. 14. Класифікація вуглеводів

Прості вуглеводи, їх називають *моносахаридами,* або *монозами*, мають нерозгалужений карбоновий ланцюг, декілька спиртових груп, одну альдегідну (альдози) або кетонну (кетози) групи (наприклад, глюкоза або фруктоза).

Складні вуглеводи поділяють на:

- олігосахариди – вуглеводи, молекула яких складається з 2–11 моносахаридних залишків. За кількістю таких залишків моносахаридів розрізняють: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона- і декасахариди. Найбільше значення мають дисахариди.
- полісахариди, які також поділяють на гомо- і гетерополісахариди. Молекула полісахаридів містить від 11 до декількох тисяч залишків моносахаридів.

Молекула **гомополісахариду** при гідролізі розщеплюється на молекули одного з видів моносахаридів (наприклад, крохмаль – до глюкози, інулін – до фруктози).

Молекула **гетерополісахарид**в при гідролізі утворює, крім моносахаридів (найчастіше гексоз і пентоз), інші прості речовини – аміноцукри (наприклад, глюкозамін і галактозамін), уронові кислоти (глюкуронову і галактуронову), мінеральні кислоти (сульфатну і ортофосфатну) тощо.

2. Моносахариди, їх класифікація, будова молекул.

Моносахариди – найпростіші вуглеводи, молекули яких не здатні розщеплюватися при гідролізі на простіші речовини.

Класифікація. Залежно від кількості атомів Карбону розрізняють:

- триози ($C_3H_6O_3$);
- тетрози ($C_4H_8O_4$);
- пентози ($C_5H_{10}O_5$);
- гексози ($C_6H_{12}O_6$) і т. ін.

Кожна група моносахаридів поділяється на альдози й кетози. Наприклад, група гексоз включає альдозу глюкозу й кетозу фруктозу. Моносахариди існують у відкритій (ациклічній) і напівацетальній (циклічній) формах.

Залежно від розташування напівацетального (глікозидного) гідроксилу біля атому Карбону C_1 і величини кута обертання площини поляризованого світла розрізняють:

- α-форми моносахаридів;
- β-форми моносахаридів.

Залежно від оптичної активності розрізняють:

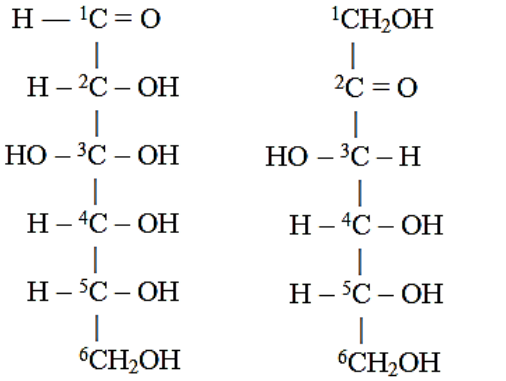
- право- (+);
- ліво- (-) обертаючі форми.

Будова молекул. В природі з усіх моносахаридів найпоширеніші гексози $C_6H_{12}O_6$ і пентози $C_5H_{10}O_5$. За характером оксогрупи їх поділяють на **альдози** й **кетози**. Із гексоз найпоширеніші в природі глюкоза (виноградний цукор) і фруктоза (фруктовий цукор). Перша з них – типова альдоза, друга – типова кетоза.

Моносахариди можуть існувати у двох формах: **лінійній** (ациклічній з відкритим карбоновим ланцюгом) і **циклічній** (кільцевій). Для зображення формул ізомерів моносахаридів використовують:

- лінійні (проекційні) формули Е. Фішера;
- циклічні (перспективні) формули У. Хеуорса.

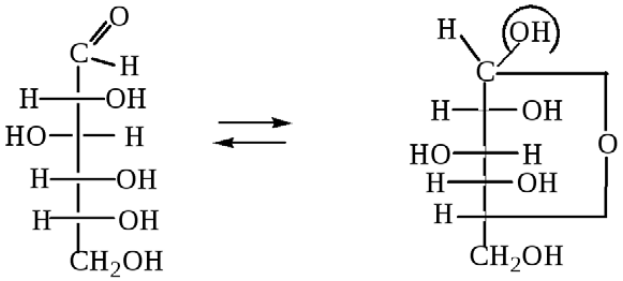
Лінійні формули Е. Фішера відображують різне розміщення атомів Гідрогену і гідроксильних груп у просторі відносно карбонового ланцюга:



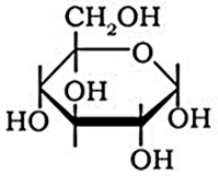
D-(+) – глюкоза D-(–) фруктоза

Нумерацію атомів Карбону в формулах Е. Фішера починають з того кінця, де знаходиться карбонільна група.

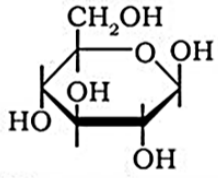
В циклічних формулах У. Хеуорса атоми, що формують кільце, розміщують перспективно, ніби в горизонтальній площині. Атоми і атомні групи при асиметричному (хіральному) атомі Карбону зображують вгору і вниз від площини кільця. Циклічна форма моносахаридів утворюється в результаті приєднання атому Гідрогену –ОН групи при атомі Карбону C_5 до атома Оксигену карбонільної групи. Утворена при цьому циклічна структура називається *напівацеталем*. Так, для глюкози, схема утворення циклічної форми буде наступною:



Гідроксильна група, яка утворюється з карбонільної (біля C_1) називається **глікозидною** і може бути розташованою над або під площиною шестикутника (α- і β-форми циклічної структури). Ізомерні α- і β-форми називаються **аномерами:**

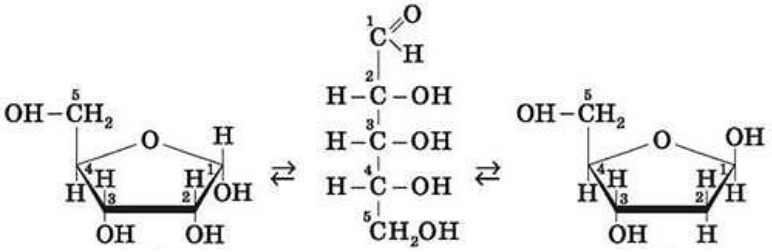


α-D-глюкоза



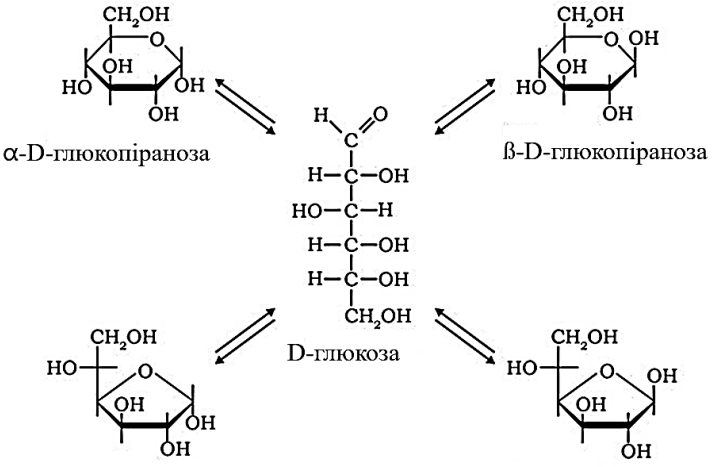
β- D-глюкоза

На прикладі рибози (α- і β-форми):



α-D-рибоза β-D-рибоза

Циклічні форми моносахаридів називаються *піранозними* (якщо гетероцикл складається з шести атомів) або *фуранозними* (якщо гетероцикл містить п'ять атомів). На прикладі глюкози такі цикли називають *глюкопіранозними* і *глюкофуранозними*, на прикладі фруктози, відповідно, *фруктопіранозними* і *фруктофуранозними*:



α-D-глюкопіраноза ß-D-глюкопіраноза

D-глюкоза

α-D-глюкофураноза ß-D-глюкофураноза

Таким чином, для моносахаридів характерні дві форми – *відкрита* і *циклічна,* або напівацетальна. Перша форма має вільну альдегідну або кетонну групи, друга – спиртову групу. Обидві форми є таутомерними й у водних розчинах переходять одна в другу.

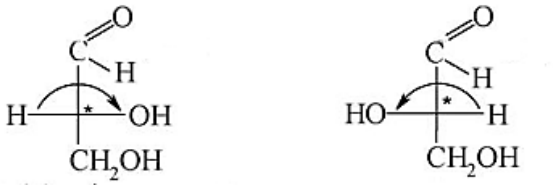
В розчинах моносахаридів наступає рівновага у взаємному перетворенні п'яти форм, однак ці форми утримуються в нерівних кількостях. Наприклад, D-

глюкоза існує, переважно, у вигляді α- і β-циклічних форм, які переходять одна в одну (такий процес називається **мутаротація**).

Молекули моносахаридів мають декілька асиметричних атомів Карбону і володіють оптичною активністю. При розчиненні кристалічного ізомеру в воді первісна оптична активність із часом зміниться в результаті мутаротації, швидкість якої зростає при наявності як кислот, так і основ.

3. Оптична ізомерія моносахаридів.

Всі монози містять асиметричні атоми Карбону і є оптично активними речовинами, тобто обертають площину поляризованого світла на кут α в певному напрямку. Якщо речовина відхиляє площину вправо (за годинниковою стрілкою), її називають *правообертаючою* «+», якщо вліво (проти годинникової стрілки) – *лівообертаючою* «–». Кут α залежить від природи оптично активної речовини і є її характеристикою. Щоб знати, який з ізомерів має праве або ліве обертання, треба знати абсолютну конфігурацію молекул, що є доволі складним завданням. В якості стандарту був обраний гліцериновий альдегід, оскільки з нього можна отримати багато інших оптично активних сполук.



D-(+)-гліцериновий альдегід L-(–)-гліцериновий альдегід

Належність моносахариду до того або іншого генетичного ряду визначається за конфігурацією найвіддаленішого від альдегідної групи асиметричного атому Карбону (тобто з найбільшим порядковим номером, який позначається *С). Якщо вона відповідає конфігурації D-гліцеринового альдегіду, то монози відносять до **D-ряду**. Якщо –ОН група стоїть зліва, що відповідає конфігурації L-гліцеринового альдегіду, тоді моносахариди належать до **L-ряду**. D- і L-ізомери є дзеркальними відображеннями один одного.

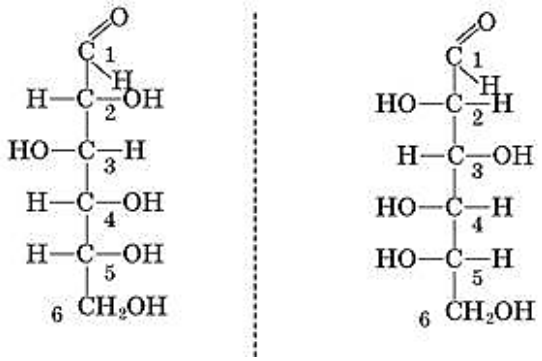


Рис. 15. D- і L-ізомери глюкози

Всі природні вуглеводи відносяться до D-ряду. L-ізомери синтезуються штучно. Моносахариди є сполуками з декількома асиметричними атомами Карбону, тому вони мають декілька оптичних ізомерів. Наприклад, в глюкозі чотири асиметричних атоми Карбону (2, 3, 4, 5), тому вона має 16 стереоізомерів (за формулою Е. Фішера: N = 2n, де n – число асиметричних атомів Карбону). В назвах оптично активних сполук відображаються і знак кута обертання, і відношення до генетичного ряду *D*- або *L*-ізомерів. Часто D-глюкозу зображують в лінійній формі, проте, в дійсності D-глюкоза існує в циклічній формі.

В природі відомі випадки, коли *D*-ізомери є лівообертаючими, наприклад, *D*-(–)-молочна кислота. Це означає, що необов'язково молекули з однаковою конфігурацією асиметричних атомів обертають площу поляризації світла в одному напрямку.

4. Способи добування моносахаридів.

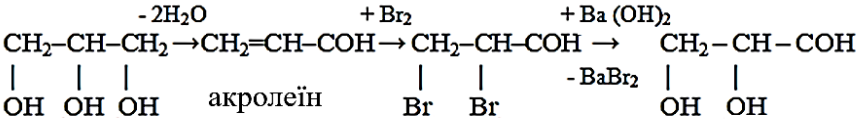
Моносахариди в природі досить поширені у вільному стані, а також у вигляді своїх ангідридів – оліго- та полісахаридів. До таких сполук належать: глюкоза, фруктоза, галактоза, маноза, ксилоза, арабіноза, рибоза тощо.

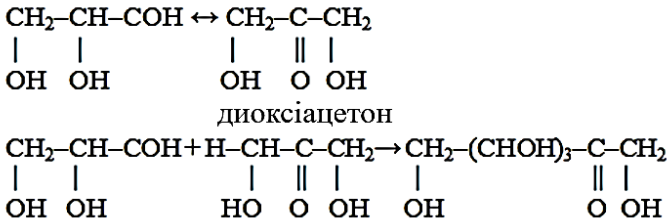
Моносахариди з природної сировини одержують гідролізом складних вуглеводів (ферментативним або кислотним), особливо олігосахаридів і полісахаридів:

$$\underset{\text{крохмаль}}{(C_6H_{10}O_5)n} + nH_2O \xrightarrow{[H^+],\ \text{ферменти}} \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

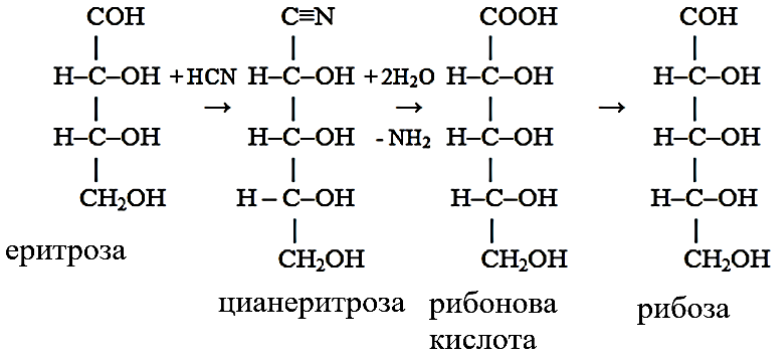
Лабораторні способи отримання:

Метод Фішера. За допомогою даного методу з гліцерину (гліцеролу) поступово синтезують гексози:

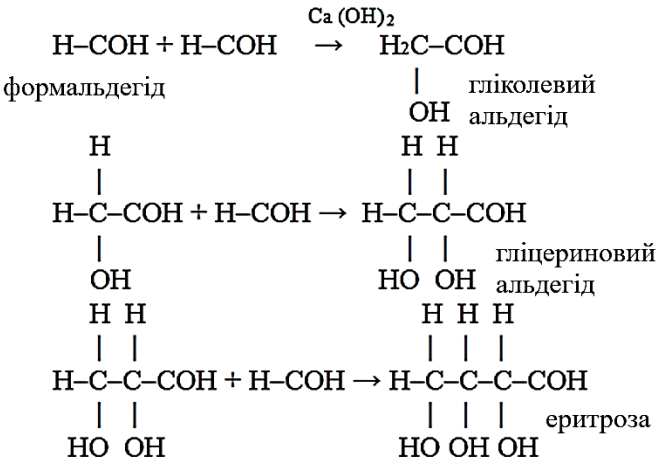




Оксинітрильний синтез. Вихідною речовиною в даній реакції є простий вуглевод, який за допомогою гідрогенціаніду переводять у складніший вуглевод:



Метод альдольної конденсації формальдегіду за О. М. Бутлеровим (1861 р.). Вихідною речовиною є формальдегід, який пропускають через вапняну воду і методом альдольної конденсації одержують моносахариди різного складу:



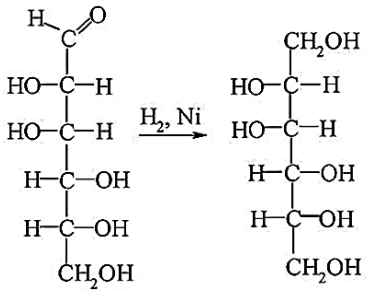
Внаслідок синтезу утворюється суміш цукрів, які важко розділити.

5. Хімічні властивості моносахаридів.

Моносахариди вступають в ряд хімічних реакцій, що зумовлені наявністю в їх молекулах *карбонільної* і *гідроксильних* груп.

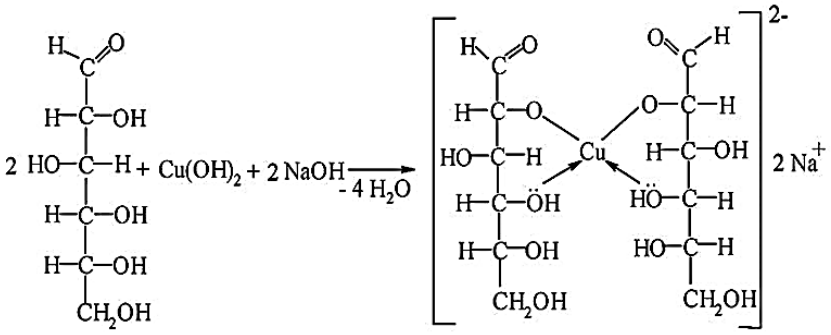
В розчинах моносахариди являють собою циклічні напівацеталі. Концентрація ациклічної форми (карбонільної) невелика, однак її досить для того, щоб моносахарид виявив типові властивості **карбонільної сполуки:**

а) *Відновлення.* Дана реакція відбувається за наявності водню і в присутності каталізаторів (Ni, амальгами натрію тощо) і призводить до утворення спиртів:



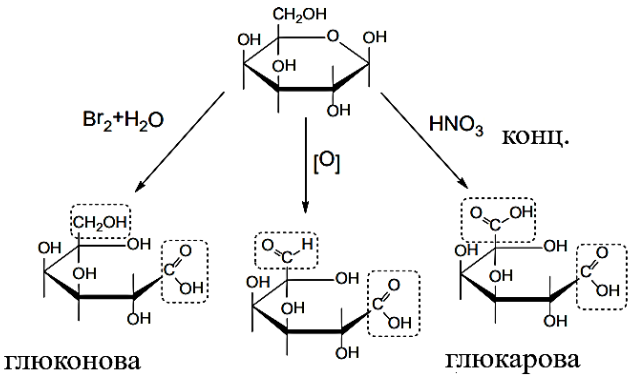
D-манноза D-манніт

б) *Взаємодія з гідроксидами важких металів*. Моносахариди, маючи декілька гідроксильних груп, виявляють властивості багатоатомних спиртів. Вони здатні взаємодіяти з гідроксидами важких металів з утворенням хелатних сполук, це якісна реакція на наявність декількох гідроксильних груп:



глюкоза хелат купруму(II) - сине забарвлення

б) *Окиснення.* Монози легко окислюються, але залежно від сили окисника утворюються різні продукти. При взаємодії D-глюкози з бромною водою (м'який окисник) можна окислити альдегідну групу в карбоксильну, внаслідок цієї реакції з високим виходом утворюється D-глюконова кислота. Сіль цієї кислоти – глюконат кальцію – відомий лікарський засіб.

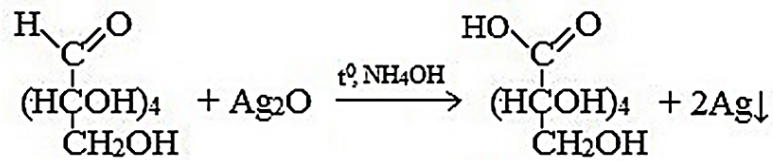


глюконова кислота уронова кислота глюкарова кислота

Більш сильні окисники (наприклад, розбавлена нітратна кислота) перетворюють на карбоксил не лише альдегідну, але й первинну спиртову групу. При цьому утворюються дикарбонові кислоти, які називають *сахарними* (глюкарова) кислотами. При окисненні первинної спиртової групи біля C_6 атома Карбону з моносахаридів в циклічній формі утворюються *уронові* кислоти.

Здатність глюкози окислюватися, тобто виявляти відновлюючі властивості, використовується для її визначення в біологічних рідинах. При цьому застосовуються спеціальні речовини, такі як *реактив Толленса* і *Фелінгова рідина* (реактив Фелінга). Кожен з цих реактивів містить катіон металу, який відновлюється глюкозою.

Окиснення реактивом Толленса відомо під назвою реакції «срібного дзеркала», яка відбувається в лужному середовищі при нагріванні і призводить до виділення на стінках пробірки металічного срібла:

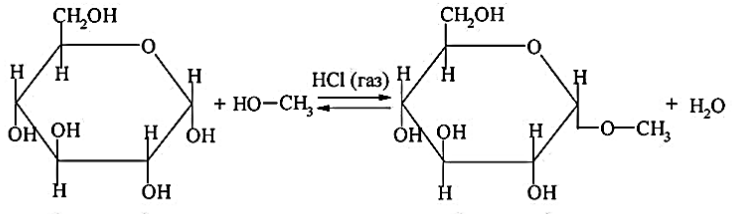


глюкоза глюконова кислота

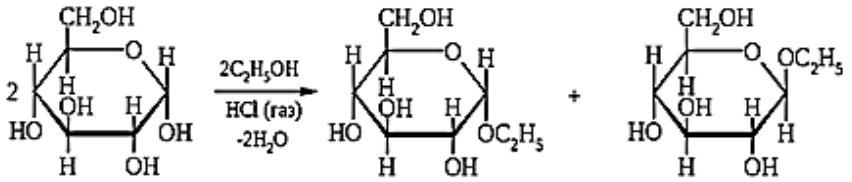
Властивості моносахаридів за участю спиртових –ОН груп. В цих реакціях глюкоза приймає участь в циклічній формі. Висока реакційна здатність напівацетального гідроксилу порівняно з іншими гідроксильними групами дозволяє за певних умов одержувати циклічні ацеталі, які називають **глікозидами**. Глікозиди є циклічними ацеталями моносахаридів і утворюються при взаємодії моносахаридів (напівцеталів) зі спиртами в умовах кислотного каталізу. При цьому в реакцію вступає тільки аномерний атом Карбону.

а) *Утворення етерів і естерів.* За участю спиртових гідроксилів моносахариди утворюють етери зі спиртами і естери з кислотами.

Зі спиртами:

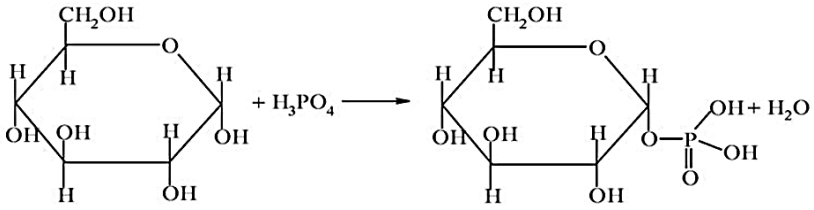


α-D-глюкопіраноза метил-α-D-глюкопіранозид



α-D-глюкопіраноза етил-α-D-глюкопіранозид етил-ß-D-глюкопіранозид

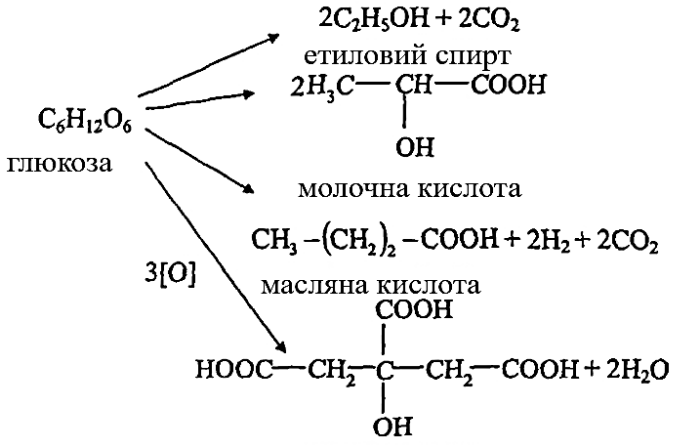
З кислотами:



α-D-глюкопіраноза 1-фосфат-α-D-глюкопіраноза

Важливе біологічне значення мають фосфорнокислі естери моносахаридів. Утворення фосфатів моносахаридів є першою стадією їх біохімічних перетворень. За участю фосфатів моносахаридів здійснюється метаболізм вуглеводів.

б) *Бродіння.* Важливе значення мають процеси бродіння глюкози під дією органічних каталізаторів – ферментів, які виробляються мікроорганізмами. Спиртове бродіння відбувається під дією ферментів дріжджів. Молочне бродіння зумовлюють молочнокислі бактерії і сприяють утворенню *молочної кислоти*. Маслянокислі бактерії *Clostridium pasteuriamin, Clostridium bityricum* призводять до утворення *масляної кислоти*. Лимоннокисле (цитратне) бродіння викликають плісеневі гриби *Citromyces graber, Aspergi lus niger:*



лимонна кислота

6. Дисахариди, загальна характеристика.

Дисахариди – вуглеводи, молекули яких, приєднуючи молекулу води, розщеплюються на дві молекули моносахаридів, причому, вони можуть складатися із залишків однакових або різних молекул моноз. Серед природних дисахаридів найбільше значення мають сполуки складу $C_{12}H_{22}O_{11}$, які при гідролізі розпадаються на дві молекули гексоз:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

Добування дисахаридів. Добувають дисахариди із природних речовин. Деякі з них зустрічаються в природі у вільному стані, інші добувають шляхом гідролізу. Відомі й синтетичні методи добування дисахаридів, але вони практично не використовуються.

Номенклатура дисахаридів. Назви дисахаридів, як правило, *тривіальні*, іноді походять від назв тих продуктів, звідки вони були добуті: тростинний цукор, молочний цукор і т. ін.

Будова дисахаридів. Дисахариди побудовані по типу глікозидів. Вони є похідними циклічної форми моносахаридів, в молекулі яких атом Гідрогену в напівацетальному гідроксилі заміщений на залишок іншої молекули моносахариду.

Молекули моносахаридів можуть з'єднуватись:

- Напівацетальними гідроксилами, утворюючи **невідновлювальний дисахарид**.
- Напівацетальним гідроксилом однієї молекули + спиртовим гідроксилом іншої молекули, утворюючи **відновлювальний дисахарид**.

Зв'язок, що утворюється між молекулами моноз, називається **глікозидним**. Залежно типу глікозидного зв'язку, дисахариди поділяються на:

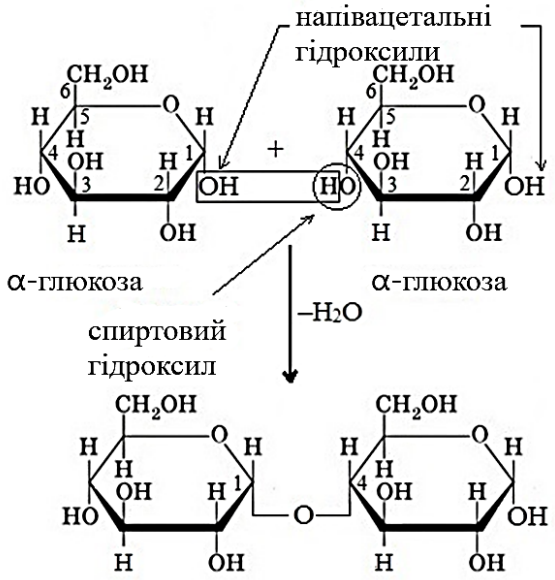
- Відновлювальні.
- Невідновлювальні.

Найважливішими відновлювальними дисахаридами є мальтоза, лактоза, целобіоза, невідновлювальними – сахароза й трегалоза.

7. Відновлювальні та невідновлювальні дисахариди. Типи зв'язків.

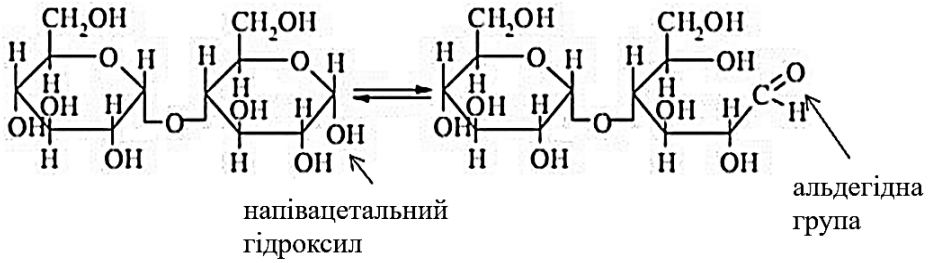
Відновлювальними дисахаридами називають сполуки, що утворюються внаслідок конденсації двох молекул моносахаридів з виділенням молекули води, за рахунок α- або ß-1,4-глікозидних зв'язків (напівацетальний гідроксил однієї молекули + спиртовий гідроксил іншої молекули).

Мальтоза (солодовий цукор), побудована з залишків двох молекул α-глюкози, з'єднаних α-1,4-глікозидним зв'язком. Схема утворення молекули мальтози:



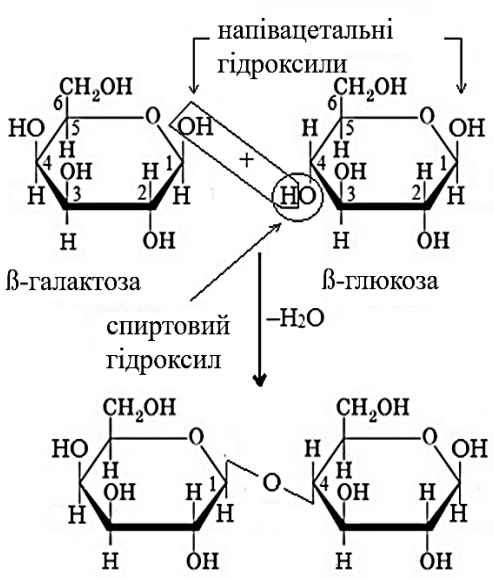
мальтоза, α-1,4-глікозидний зв'язок

В молекулі мальтози глікозидний гідроксил одного з моносахаридів залишається вільним, тому у водних розчинах мальтоза перебуває в рівновазі з ізомером в альдегідній формі:



Мальтоза поширена в рослинних і тваринних організмах (утворюється, як проміжний продукт розщеплення крохмалю в процесі обміну вуглеводів). Добувають мальтозу при неповному гідролізі крохмалю за допомогою ферментів (амілози, діастази), які містяться у пророслих зернах солоду, тому мальтозу називають солодовим цукром. Мальтоза використовується як дріжджі, є компонентом багатьох живильних середовищ у мікробіологічній практиці.

Лактоза (молочний цукор), побудована з залишків галактози та глюкози, з'єднаних ß-1,4-глікозидним зв'язком. Схема утворення лактози:



лактоза, ß-1,4-глікозидний зв'язок

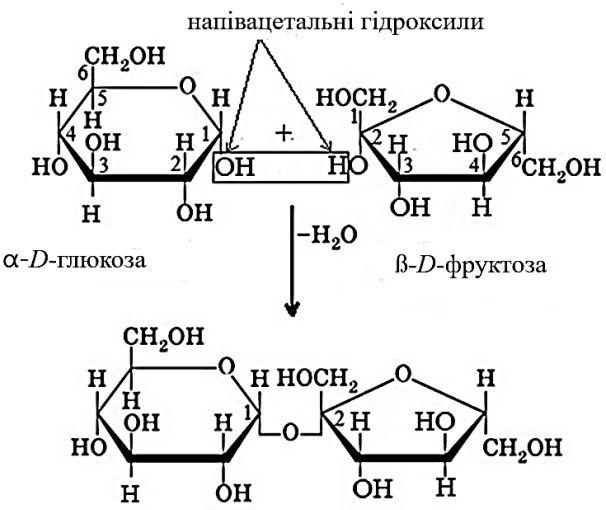
Лактоза міститься в молочних продуктах, в пилку багатьох рослин. В коров'ячому молоці її 4–4,5 %, в жіночому – 5–8 %. Для засвоєння лактози необхідний спеціальний фермент – лактаза, який виробляється клітинами кишківника й підшлункової залози. При недостачі або повній відсутності ферменту лактоза не всмоктується, а залишається в кишкивнику і спричиняє бродіння і діарею. Лактоза використовується як фармацевтичний препарат (наповнювач пігулок) та як продукт харчування немовлят. Лактозу добувають із відходів виробництва сиру, масла та сироватки молока.

Невідновлювальними дисахаридами називають сполуки, що утворюються внаслідок конденсації двох молекул моносахаридів з виділенням молекули води, за рахунок глікозидних гідроксилів обох молекул моносахаридів. Оскільки в молекулах таких дисахаридів немає вільного глікозидного гідроксилу, вони не можуть переходити у відкриту альдегідну форму, а тому й не виявляють відновлюючих властивостей. Найважливішими невідновлювальними дисахаридами є сахароза та трегалоза.

Сахароза, (тростинний або буряковий цукор) – один із найбільш відомих людству стародавніх харчових продуктів.

Сахароза була вперше виділена із тростини в V–VI столітті. В XVII ст. цукор стали добувати з цукрових буряків, звідки й пішла його назва. Сахароза дуже поширена в природі і входить до складу багатьох плодів і овочів разом з іншими сахарами. Молекула сахарози складається з залишків α-*D*-глюкози і ß-*D*-фруктози, з'єднаних α-1,2-глікозидним зв'язком.

Сахароза – цінна поживна речовина, тому широко використовується у харчуванні людини і має велике енергетичне значення. При окисненні 1 г сахарози утворюється 16,7 кДж енергії. Сахароза є сировиною в харчовій промисловості, з неї добувають етанол, поверхнево-активні речовини, її використовують у фармації для виготовлення пігулок і порошків.



сахароза, α-1,2-глікозидний зв'язок

8. Полісахариди. Гомополісахариди. Крохмаль. Глікоген. Целюлоза.

Полісахариди (поліглікозиди) відрізняються один від одного природою повторюваних моносахаридних одиниць, довжиною ланцюга й ступенем його розгалуження.

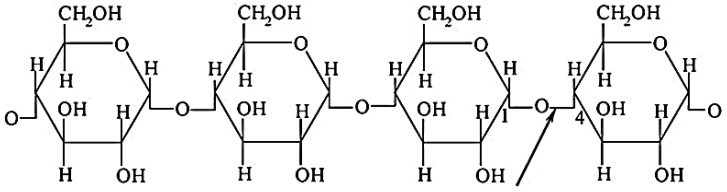
Розрізняють:

- гомополісахариди, що складаються з моносахаридних одиниць тільки одного типу;
- гетерополісахариди, що містять моносахаридні одиниці двох або декількох типів.

Гомополісахариди. Найважливішими гомополісахаридами є рослинний крохмаль, глікоген і целюлоза, які внаслідок повної деструкції перетворюються на глюкозу. Склад речовин виражається формулою $(C_6H_{10}O_5)_n$.

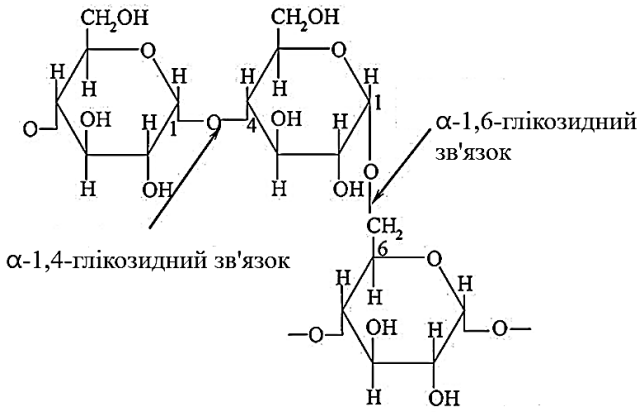
Крохмаль. Фракції крохмалю та їх будова.

Рослинний крохмаль (продукт фотосинтезу) є сумішшю двох фракцій – амілози й амілопектину. Ланцюг **амілози** нерозгалужений, всі D-глюкозні одиниці з'єднані α-1,4-глікозидними зв'язками:



амілоза, α-1,4-глікозидний зв'язок

Амілопектин, на відміну від амілози, має розгалужену будову. Розгалуження існують через кожні 20–25 залишків глюкози. В основному ланцюзі D-глюкопіранози з'єднані α-1,4-глікозидним зв'язком, а в точках розгалуження – α-1,6-глікозидним зв'язком:

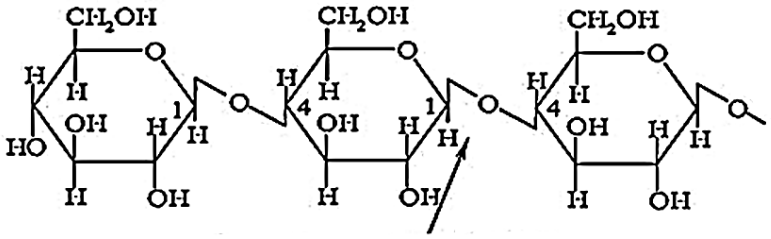


амілопектин

Гідроліз рослинного крохмалю в травному тракті відбувається під впливом ферментів. Під впливом ферменту α-амілази відбувається розрив α-1,4-глікозидних зв'язків. У свою чергу, α-1,6-глікозидні зв'язки, що знаходяться в точках розгалуження, гідролізуються особливими ферментами – α-1,6-глюкозидазами. Кінцевими продуктами гідролізу крохмалю є глюкоза й мальтоза.

Джерелом енергії, резервним вуглеводом в організмі, є тваринний крохмаль – **глікоген**. Він міститься в тканинах, особливо багато його в печінці (близько 20 %) і м'язах (до 40 %). Глікоген є структурним і функціональним аналогом амілопектину, але має більше розгалужень (через кожні 8–10 залишків D-глюкози). Структурними одиницями глікогену є α-D-глюкопіранози. Така будова молекули сприяє виконанню глікогеном енергетичної функції, особливо, коли необхідне швидке надходження енергії (розумове або фізичне напруження, стресові ситуації), тому що тільки за наявності великого числа кінцевих залишків можна забезпечити швидке відщеплення та потрібну кількість молекул глюкози. Молекулярна маса глікогену дуже велика (100 млн). Така величина макромолекули сприяє виконанню глікогеном функції резервного вуглеводу, тому що макромолекула через великий розмір не проходить через мембрану і залишається всередині клітини (у резерві) доки не виникне потреба в енергії. Усі процеси життєдіяльності, першою чергою робота м'язів, супроводжуються розщепленням глікогену з виділенням енергії.

До числа досить поширених у рослинному світі полісахаридів належить **целюлоза** (клітковина). Вона утворює стінки клітин рослин і за рахунок великої механічної міцності виконує роль опорного матеріалу рослин. Целюлоза належить до структурних полісахаридів, складається із залишків β-D-глюкопіраноз, з'єднаних β-1,4-глікозидними зв'язками і має лінійну будову:



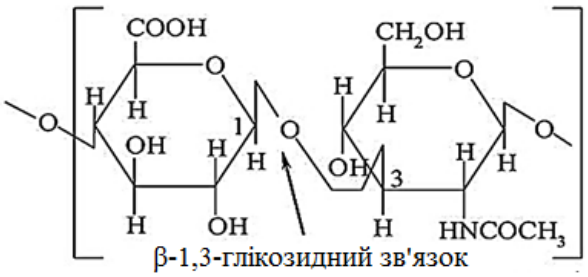
целюлоза, ß-1,4-глікозидний зв'язок

9. Гетерополісахариди. Гіалуронова кислота, хондроїтинсульфати, гепарин.

Гетерополісахариди – високомолекулярні сполуки, що складаються із залишків різних моносахаридів. Найбільш важливими представниками гетерополісахаридів є полісахариди сполучної тканини (шкіра, хрящі, рогівка, стінки великих кровоносних судин, кістки), які обумовлюють міцність і пружність органів. Полісахариди, що входять до складу сполучної тканини, пов'язані з білками. В цих вуглевод-білкових комплексах, названих *протеогліканами*, переважають вуглеводи.

Серед полісахаридів сполучної тканини становлять інтерес гіалуронова кислота, хондроїтинсульфати, гепарин. Ці полісахариди мають спільні риси в будові: їх нерозгалужені ланцюги утворені з залишків дисахаридів, до складу яких входять уронова кислота і N-ацетилгексозамін. Деякі з них містять залишки сульфатної кислоти.

Гіалуронова кислота побудована з дисахаридних залишків, з'єднаних β-1,4-глікозидним зв'язком. Дисахаридний фрагмент складається із залишків D-глюкуронової кислоти і N-ацетилглюкозаміну, зв'язаних β-1,3-глікозидним зв'язком:



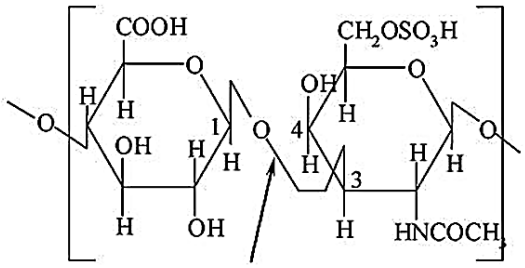
β-1,3-глікозидний зв'язок

β-D-глюкуронова кислота N-ацетил-D-глюкозамін

Розчини гіалуронової кислоти мають високу в'язкість, з чим пов'язують її бар'єрну функцію, що забезпечує непроникність сполучної тканини для хвороботворних бактерій. Гіалуронова кислота входить до складу позаклітинної основної речовини більшості видів сполучної тканини хребетних, у великих кількостях присутня у спинномозковій рідині та склоподібному тілі

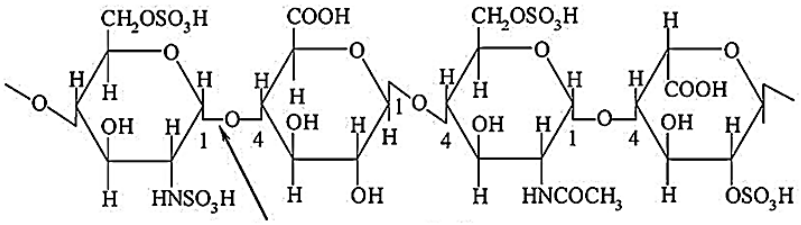
ока. Застосовують гіалуронову кислоту для лікування катаракти, остеоартриту, а також в косметології.

Хондроїтин – мукополісахарид, який входить до складу позаклітинної основної речовини, а також до складу клітинних оболонок, за своєю структурою майже ідентичний гіалуроновій кислоті. Єдина відмінність полягає в тому, що він містить залишки N-ацетил-ß-галактозаміну. Хондроїтин утворює сульфатнокислі естери (хондроїтин-4-сульфат і хондроїтин-6-сульфат), які є основними структурними компонентами хрящової і кісткової тканини, рогівки та деяких інших видів сполучної тканини хребетних. Фрагмент хондроітин-6-сульфату має таку будову:



ß-1,3-глікозидний зв'язок,
хондроітин-6-сульфат

Гепарин міститься в органах і тканинах тварин і людини. Особливо багато його в печінці, легенях, серці і скелетних м'язах. Він виділений в кристалічному стані і застосовується як засіб проти зсідання крові (антикоагулянт). Гепарин складається з дисахаридних одиниць, які повторюються. До їх складу входять залишки D-глюкозаміну і уронової кислоти. Аміногрупа в більшості глюкозамінних залишків сульфатована, а у деякої частини – ацетильована. В гепарині виявлено дві уронові кислоти: D-глюкуронова і L-ідуронова. Всередині дисахаридного фрагменту реалізується α-1,4-глікозидний зв’язок, а між дисахаридними фрагментами – α-1,4-зв’язок у разі, коли фрагмент закінчується залишком L-ідуронової кислоти і β-1,4-зв’язок, якщо фрагмент закінчується залишком D-глюкуронової кислоти:



α-1,4-глікозидний зв'язок (гепарин)

ЛЕКЦІЯ VIII

ТЕМА: БІОХІМІЧНІ СПОЛУКИ. ЛІПІДИ

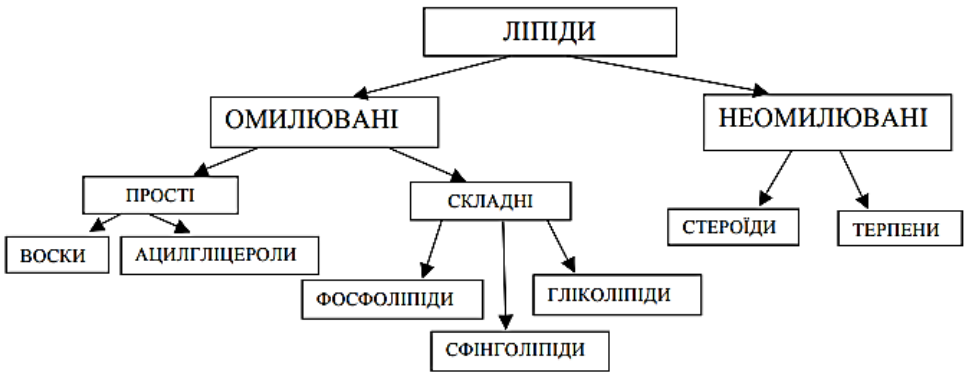
Мета: Сформувати уявлення про представників класу ліпідів; засвоїти будову та біологічні функції простих та складних ліпідів, а також представників класу стероїдів.

Навчальні питання:

1. Ліпіди, їх класифікація.
2. Нейтральні жири. Добування жирів. Фізичні та хімічні властивості жирів.
3. Воски, біологічне значення.
4. Складні ліпіди, будова, біологічне значення.
5. Стероїди: стерини, жовчні кислоти, стероїдні гормони.
6. Простагландини.

1. Ліпіди, їх класифікація.

Ліпіди – жири та жироподібні речовини рослинного та тваринного походження, які розчинні в неполярних розчинниках (етер, хлороформ, вуглеводні) і нерозчинні в воді. Різне відношення жирів та жироподібних речовин до дії гідролізуючих агентів покладено в основу поділу ліпідів на **омилювані** та **неомилювані**.



Омилюванні ліпіди поділяють на дві основні групи:

- *прості ліпіди*, молекули яких утворені із залишків спиртів (гліцеролу, вищих або циклічних) та вищих жирних кислот. До них належать нейтральні жири (ацилгліцероли) та воски;
- *складні ліпіди*, які окрім простих жирів, містять азотисті основи, залишки вуглеводів, похідні ортофосфорної кислоти. Складними ліпідами є фосфоліпіди, сфінголіпіди і гліколіпіди.

До неомилюваних ліпідів належать нездатні до гідролізу ізопреноїди (терпени, каротиноїди, стероїди) і простагландини.

2. Нейтральні жири. Добування жирів. Фізичні та хімічні властивості жирів.

Нейтральні жири – це естери триатомного спирту гліцеролу та жирних кислот (насичених та ненасичених). До складу жирів входять залишки одноосновних жирних кислот, переважно з нерозгалуженим ланцюгом, з парною кількістю (від 4 до 26) атомів Карбону. Найчастіше до складу жирів організму людини входять залишки таких насичених вищих жирних кислот: пальмітинова (CH_3–$(CH_2)_{14}$–COOH) та стеаринова (CH_3–$(CH_2)_{16}$–COOH), ненасичених – арахідонова (CH_3–$(CH_2)_3$–$(CH_2$–CH=CH$)_4$–$(CH_2)_3$–COOH), олеїнова (CH_3–$(CH_2)_7$–CH=CH–$(CH_2)_7$–COOH), лінолева (CH_3–$(CH_2)_4$–CH=CH–CH_2–CH=CH–$(CH_2)_7$–COOH) та ліноленова (CH_3–$(CH_2$–CH=CH$)_3$–$(CH_2)_7$–COOH). Насичені жирні кислоти потрапляють в організм з їжею, а також утворюються в процесі біосинтезу. Олеїнова, лінолева, ліноленова і арахідонова кислоти не утворюються в організмі людини, вони надходять тільки з їжею, тому їх називають **незамінними.**

Добування жирів. Для синтезу ацилгліцеролів застосовують більшість реакцій ацилювання спиртів (етерифікація, взаємодія гліцератів натрію з хлорангідридами кислот та ін.), проте синтетичні способи добування жирів з гліцеролу не мають промислового значення через доступність різноманітної природної сировини.

До основних методів виділення жирів та олій з тканин рослин і тварин відносять: витопка, пресування та екстракція органічними розчинниками (бензен, трихлоретилен та ін.).

Фізичні властивості жирів. Фізичні властивості жирів залежать, переважно, від будови жирних кислот, які утворюють їх молекули. Так, температури плавлення жирів, які містять залишки ненасичених кислот, значно нижчі, ніж жирів з тим самим числом атомів Карбону, але, які містять насичені кислоти. Зі збільшенням довжини карбонового ланцюга жирних кислот температури плавлення жирів підвищуються. Оскільки природні жири є сумішами ацилгліцеролів, вони не мають певних температур плавлення. Більшість жирів плавиться при 22–55 °С.

Жири легко розчинні у вуглеводнях та їх хлорпохідних, етерах, кетонах, малорозчинні в етиловому спирті (винятком є рицинова олія, яка розчинна в етанолі), нерозчинні у воді, але в присутності ПАР, які називають емульгаторами, жири утворюють високодисперсні гетерогенні системи –

емульсії. Зокрема, емульгуюча дія білків надає стабільності емульсії молочного жиру у воді – молоку.

Хімічні властивості жирів. Як і всі естери, жири здатні до гідролізу. При наявності в молекулі ацилгліцеролу залишків ненасичених кислот, він виявляє, також, властивості алкенів.

Кислотний гідроліз призводить до утворення гліцеролу і вищих жирних кислот. В живих організмах кислотний гідроліз відбувається за участю ферментів – ліпаз. У результаті лужного гідролізу утворюється гліцерол та солі жирних кислот – мила. Реакція омилення необоротна і так само протікає в організмі.

В промисловості гідроліз жирів проводять шляхом їх нагрівання при звичайному тиску з водою в присутності сульфокислот, як емульгаторів, і каталізаторів.

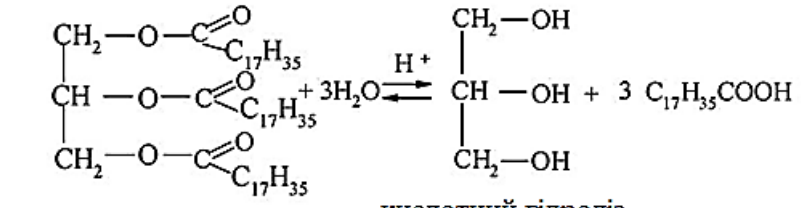
Для характеристики жирів використовують наступні показники:

- **число омилення,** яке характеризує загальний вміст вільних і зв'язаних в ацилгліцероли жирних кислот;
- **кислотне число** вказує на кількісний вміст вільних карбонових кислот.

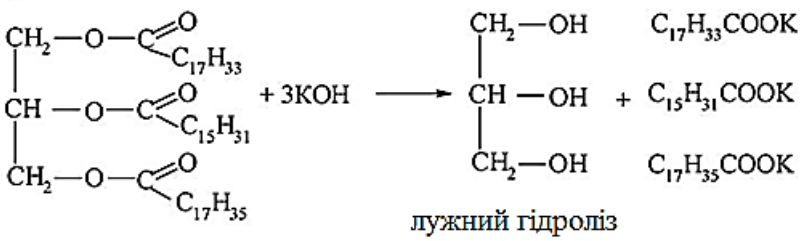
Різниця між числом омилення та кислотним числом складає **ефірне число**, що характеризує вміст залишків жирних кислот, ефірнозв'язаних з залишками гліцерину.

- **йодне число** – характеризує міру ненасиченості жирів і вказує на вміст залишків ненасичених кислот в молекулі досліджуваного ацилгліцеролу. Йодне число варіює для рослинних жирів у межах 100–200, для тваринних жирів – від 25 (у молочного) до 86 (у кінського), для жирів морських ссавців і риб – від 100 (китовий жир) до 193 (тюленій жир).

Схема гідролізу жирів:

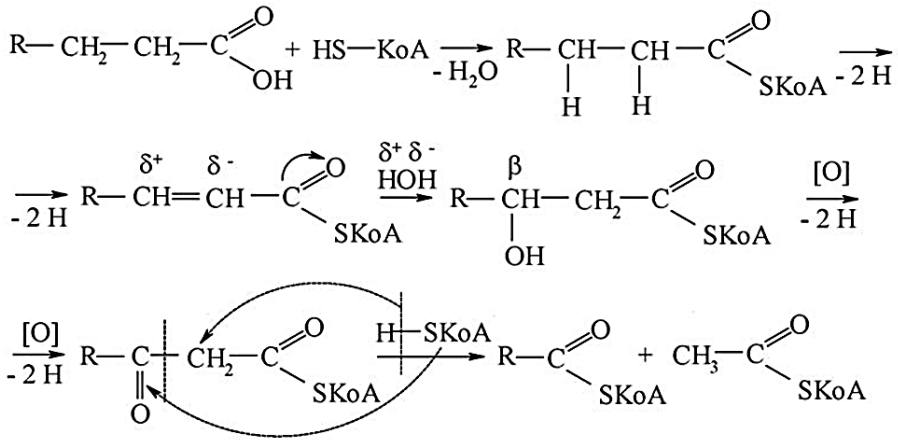


кислотний гідроліз



лужний гідроліз

Одним з найважливіших перетворень жирів є **β-окиснення:**



У зв'язку з тим, що кінцевим продуктом β-окиснення є ацетил-КоА, що містить 2 атоми Карбону, до складу природних ліпідів входять тільки вищі карбонові кислоти з парним числом атомів Карбону.

3. Воски, біологічне значення.

Воски – це складні суміші естерів вищих одноосновних первинних аліфатичних спиртів (молекули яких містять парне число атомів Карбону) з вищими (переважно ненасиченими) жирними кислотами. Естери восків важко омилюються, розчиняються в звичайних для жирів розчинниках. У воді воски нерозчинні.

Воски поділяють на:

- **тваринні** (спермацет, бджолиний віск, ланолін і та ін.);
- **рослинні** (карнаубський віск).

Тваринні воски. Прикладом тваринних восків є **бджолиний віск**, що містить спирти C_{24}–C_{34}, естерифіковані вищими кислотами (наприклад, мірициловий естер пальмітинової кислоти $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$), вуглеводні (12–17 %), церотинову кислоту ($C_{25}H_{51}COOH$) та ін.). **Китайський віск** (продукт виділення кошенільних комах) містить, поряд з іншими естерами, цериловий естер церотинової кислоти $C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$.

До складу восків входять естери жирних кислот і спиртів з довгим ланцюгом. Наприклад, цетилпальмітат, естер цетилового спирту $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$ і пальмітинової кислоти, відомий під назвою **спермацетового воску (спермацету).** Спермацет виморожують зі спермацетового жиру, який здобувають витоплюванням зі спермацетового мішка голови кашалота.

Ланолін отримують шляхом очистки шерстяного воску, який є сумішшю естерів ланолінового спирту (**$C_{12}H_{23}OH$**), диестерів α,β-алкандіолів (гліколів) вищих жирних кислот (C_{18}–C_{24}), з високим вмістом вільних жирних спиртів і кислот (до 45 %), вуглеводів (до 18 %) і стеринів (до 10 %). Шерстяний віск виділяється шкірними залозами овець і у великій кількості (5–16 %) знаходиться на овечому вовні, з якого його змивають на шерстемийних фабриках органічними розчинниками. Ланолін нерозчинний у воді, проте, на відміну від інших восків, здатний утворювати стійкі емульсії навіть з подвійною за масою кількістю води, що дозволяє використовувати ланолін як мазеву основу для приготування водорозчинних лікарських речовин.

Рослинні воски. Рослинний віск являє собою складну суміш органічних сполук з великою молекулярною масою. У рослин вони виконують захисну роль, вкриваючи тонким восковим шаром листя, плоди і, таким чином, оберігаючи від ураження і від проникнення вологи. Серед рослинних восків промислове значення мають воски, що вкривають листя пальм (карнаубський віск), воски листя рису і соняшнику.

Карнаубський віск (вкриває листя бразильської воскової пальми) – містить понад 80 % естерів вищих жирних кислот і вищих спиртів. Основна складова частина – **$HO–CH_2–(CH_2)_n–COO–CH_2–(CH_2)_m–CH_3$**, де n = 16–28, m = 30 і 32. Карнаубський віск застосовують як компонент полірувальних паст, при виробленні шкір, у виробництві копіювального паперу.

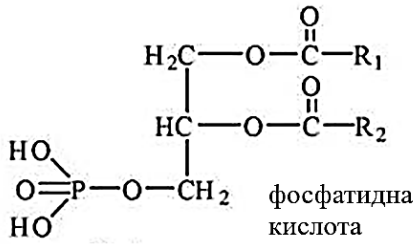
Бджолиний віск містить 72 % естерів вищих жирних кислот і вищих спиртів (33 % мірицилпальмінату **$C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{16}$**), до 13,5 % вільних кислот і 12–12,5 % вуглеводів. Здобувають його з бджолиних стільників, використовують для виготовлення штучної вощини, як компонент полірувальних паст, мазей, косметичних препаратів і т. ін.

До восків належить і **озокерит (гірський віск)** – мінеральний викопний продукт, що являє собою суміш переважно насичених вуглеводнів, здебільшого, з розгалуженими ланцюгами. Застосовують озокерит у медицині (озокеритолікування), у виготовленні мастил, кремів, гідрофобізації матеріалів та ін.

4. Складні ліпіди, будова, біологічне значення.

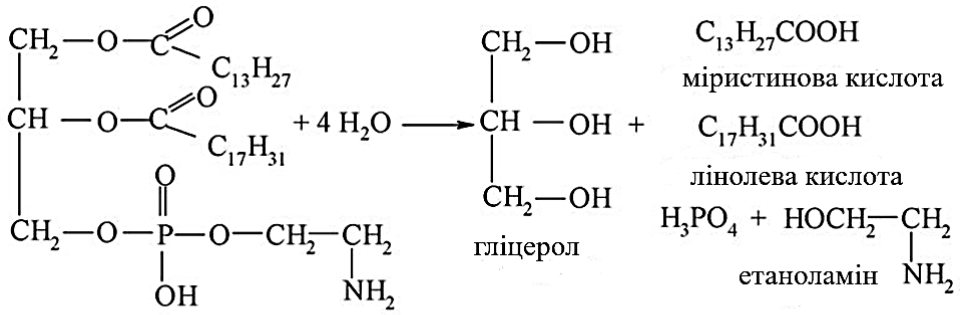
Найважливішими представниками складних ліпідів є **фосфатиди**, або **фосфоліпіди** – естери, молекули яких утворені залишками спиртів (гліцеролу, інозиту, сфінгозину), ВЖК (насиченими і ненасиченими), ортофосфатною кислотою й нітрогенною основою. Фосфоліпіди є важливою складовою усіх біологічних мембран.

Родоначальником фосфоліпідів є *фосфатидна кислота*.



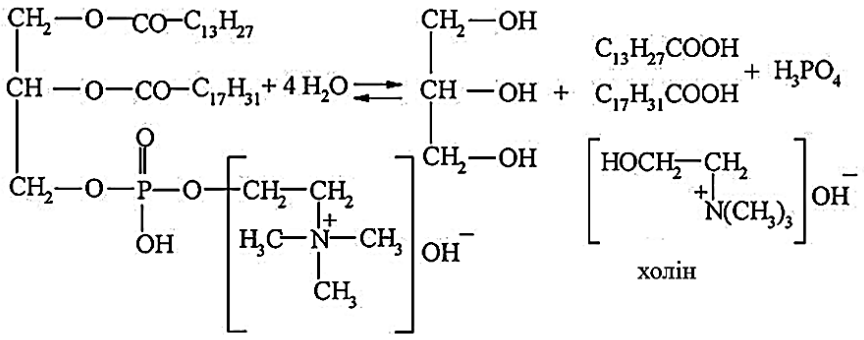
фосфатидна кислота

Естери фосфатидної кислоти з аміноспиртами називаються **фосфатидами**. Серед фосфатидів важливе значення мають **кефалін і лецитин** – незамінні компоненти нервових клітин. Вони, разом з деякими білками, утворюють білково-ліпідні комплекси – *ліпопротеїди*, які є компонентами клітинних мембран. До складу кефаліну й лецитину входять: гліцерол, залишки міристинової і лінолевої кислот та азотиста основа.



залишок етаноламіну

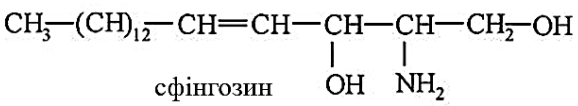
кефалін



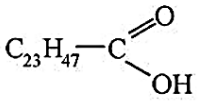
залишок холіну

лецитин

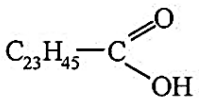
Найбільш поширеними **сфінголіпідами** є **сфінгомієліни**. Вони знаходяться в мембранах рослинних і тваринних клітин. Особливо багата на них нервова тканина. Під час гідролізу молекули сфінгомієліну утворюється одна молекула двоатомного ненасиченого аміноспирту – сфінгозину, одна молекула жирної кислоти (пальмітинової, стеаринової, лігноцеринової або нервонової), молекула холіну і фосфатної кислоти:



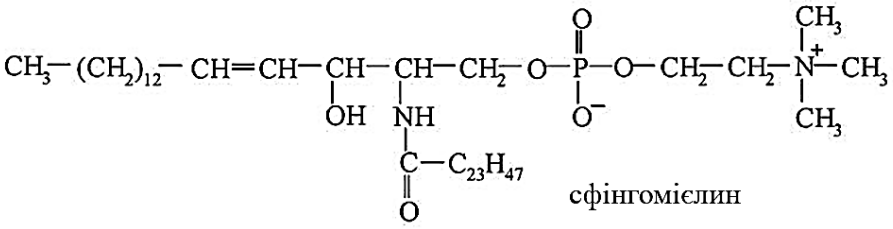
сфінгозин



лігноцеринова кислота



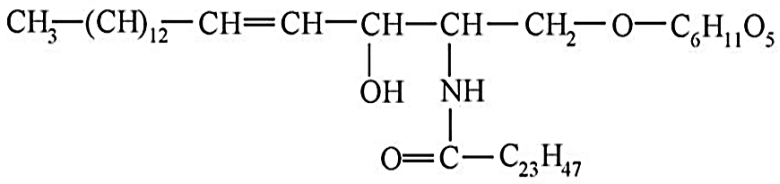
нервонова кислота



сфінгомієлин

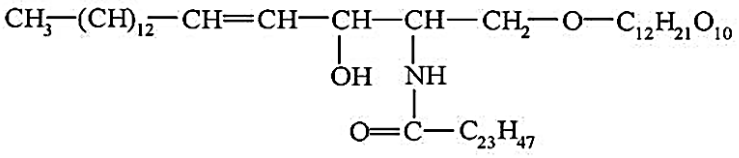
Гліколіпіди – це складні ліпіди, що містять залишки вуглеводів, найчастіше, D-галактози. Найбільш розповсюджені **цереброзиди** та **гангліозиди**. Вони мають важливе біологічне значення в зв'язку з їх структурною роллю, як компонентів мембран нейронів. Крім того, існує ряд спадкових захворювань з важкими нервово-психічними порушеннями, які пов'язані з генетичними дефектами метаболізму глікосфінголіпідів.

Молекула **цереброзиду** складається із залишків сфінгозину, лігноцеринової або нервонової кислот і залишку гексози (глюкози і галактози). Містяться цереброзиди в білій речовині мозку, оболонках нервових клітин:



цереброзид (галактозилцерамід)

Гангліозиди від цереброзидів відрізняються тим, що замість моносахаридів вони містять олігосахариди (наприклад, лактозу) і присутні в сірій речовині головного мозку:



глобозид (лактозилцерамід)

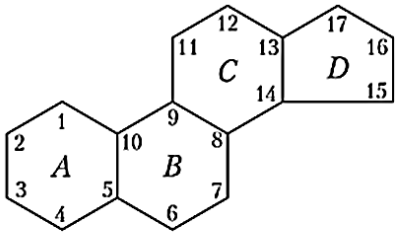
Біологічне значення. Крім структурної функції, фосфоліпіди забезпечують транспорт поживних речовин до клітини. Оскільки вони деякою мірою гідрофільні, вони можуть транспортувати у крові повністю гідрофобні молекули, такі як холестерол та жирні кислоти. Фосфоліпіди, що циркулюють в крові, поряд з іншими функціями, виконують роль стабілізаторів холестеролу в плазмі крові. Вони перешкоджають кристалізації холестеролу, випаданню його з плазми і осадженню на стінках кровоносних судин.

Присутність фосфатидів у складі клітинних мембран надає їм буферних властивостей. Фізіологічне значення pH забезпечує їх знаходження як в іонізованій, так і неіонізованій формах, що відповідає досить стійкій буферній системі. Таким чином, сама стінка клітини служить важливим чинником підтримання сталості pH внутрішнього середовища клітини. Особливо важлива їх роль у сумарній дії буферних систем крові в процесі підтримання сталого pH внутрішнього середовища еритроцитів.

На фосфатиди багаті печінка, серцевий м'яз, еритроцити. Фосфатиди присутні в таких продуктах, як яєчний жовток, соєві боби, насіння соняшнику, горіхи, особливо кедрові. Їх недостача в організмі призводить до малокрів'я, захворювання нервової системи тощо.

5. Стероїди: стерини, жовчні кислоти, стероїдні гормони.

До стероїдів відносять речовини тваринного і рослинного походження, в основі структури яких знаходиться система **циклопентанопергідрофенантрену** (стерану):



циклопентанопергідрофенантрен

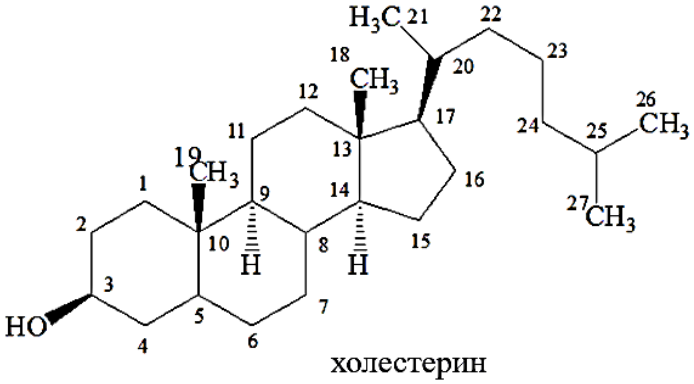
Наведена у формулі нумерація атомів Карбону не відповідає правилам систематичної номенклатури циклоалканів, але є загальноприйнятою у хімії стероїдів.

У ряді стероїдів розрізняють: **стерини, жовчні кислоти, стероїдні гормони.**

Стерини (стероли) являють собою стероїдні спирти, в основі структури яких знаходиться ядро вуглеводню **холестану.** Більша частина стеринів в організмі людини представлена **холестерином** – одноатомним циклічним спиртом. За рахунок гідроксильної групи він виявляє хімічні властивості спиртів, а за подвійним зв'язком вступає в реакції, які властиві алкенам. Холестерин вперше виділений у 1775 році із жовчних каменів. Він входить до

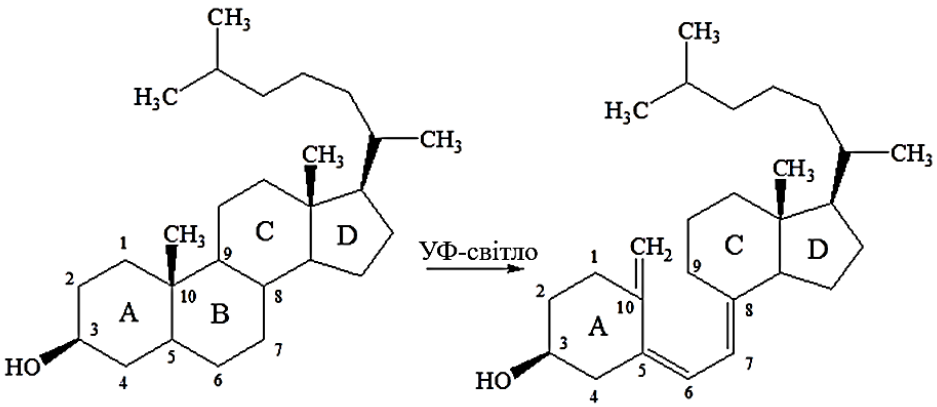
складу мембран, у великих кількостях міститься у нервовій тканині (головному і спинному мозку), присутній у крові і жовчі. Нормальний вміст холестерину в крові людини становить до 6,5 ммоль/л. При порушенні холестеринового обміну він відкладається на стінках кровоносних судин і сприяє розвитку атеросклерозу.

Холестерин є біогенетичним попередником стероїдних гормонів, жовчних кислот, вітаміну D_3. В організмі холестерин знаходиться як у вільному стані, так і у вигляді естерів з ВЖК, утворюючи **стериди**.



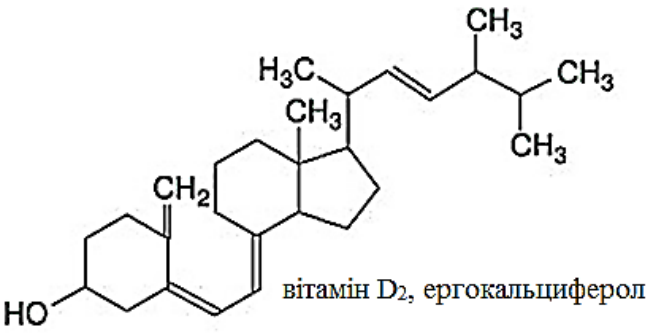
холестерин

В ліпідах шкіри людини міститься 7-дегідрохолестерин, який при опроміненні УФ-світлом перетворюється у вітамін D_3 (холекальциферол).



7-дигідрохолестерин вітамін D_3, холекальциферол

В процесі ізомеризації розривається зв'язок між C^9 і C^{10}, тому 7-дегідрохолестерин являється провітаміном D_3. Близьким за будовою до вітаміну D_3 є антирахітичний вітамін D_2, при недостачі якого у дітей розвивається захворювання на рахіт.

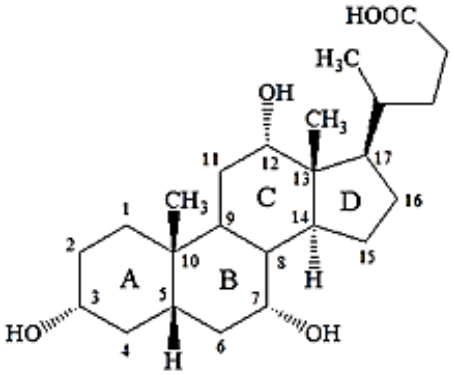


вітамін D_2, ергокальциферол

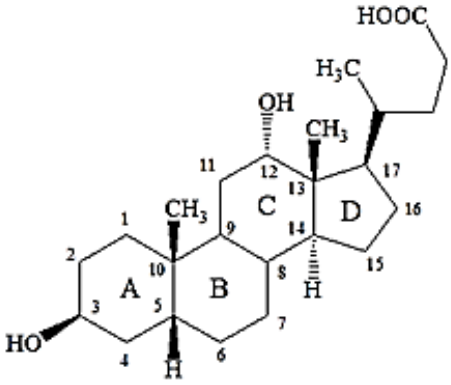
Вітаміни групи D регулюють обмін кальцію і фосфору в організмі.

Жовчні кислоти. Жовчні кислоти знаходяться в жовчі людини і тварини. Вони виробляються печінкою із холестерину. За хімічною будовою жовчні кислоти є гідроксипохідними **холанової кислоти.**

Із жовчі людини виділено *чотири жовчні кислоти*, дві з яких *первинні* (холева і хенодезоксихолева) та дві *вторинні* (дезоксихолева і літохолева). Первинні жовчні кислоти синтезуються в печінці з продуктів розкладання холестерину і потрапляють у дванадцятипалу кишку. У кишечнику під дією мікрофлори ці жовчні кислоти втрачають –ОН групу при C_7 і перетворюються на вторинні жовчні кислоти – дезоксихолеву (гідроксильна група по C_3 та C_{12}) та літохолеву (гідроксильна група лише по C_3). Головна роль кислот – вони емульгують ліпіди і виводять з організму холестерин.

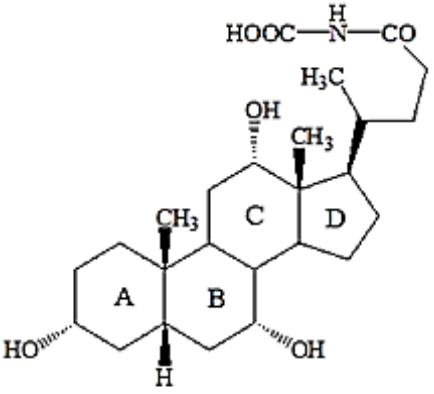


холева

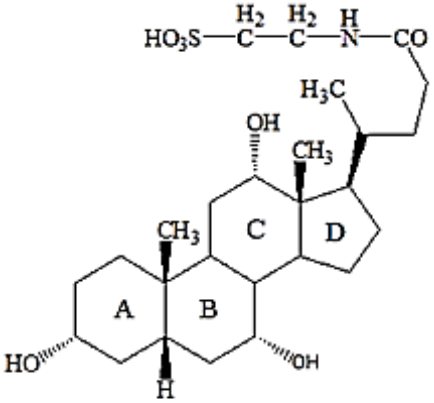


хенодезоксихолева

В жовчі жовчні кислоти знаходяться, зазвичай, не у вільному стані, а у вигляді амідів з амінокислотою гліцином NH_2CH_2COOH або таурином $NH_2CH_2CH_2SO_3H$. Холева кислота знаходиться у вигляді **глікохолевої і таурохолевої кислот:**



глікохолева

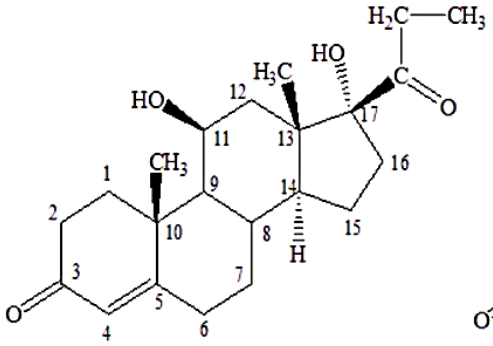


таурохолева

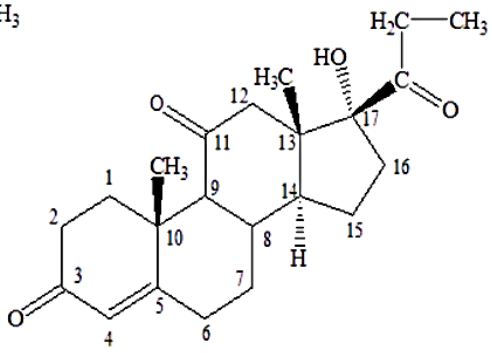
Стероїдні гормони. До стероїдних гормонів належать **кортикостероїди** – гормони кори наднирників і **статеві гормони**.

Кортикостероїди виробляються в корі наднирників. За хімічною природою вони є похідними вуглеводню *прегнану*. За характером дії на процеси обміну кортикостероїди поділяють на дві групи: *глюкокортикоїди*, які регулюють обмін Карбону, і *мінералокортикоїди*, які впливають на сольовий обмін (обмін Na^+, K^+ і води).

Головними представниками глюкокортикоїдів є **гідрокортизон і кортизон.**



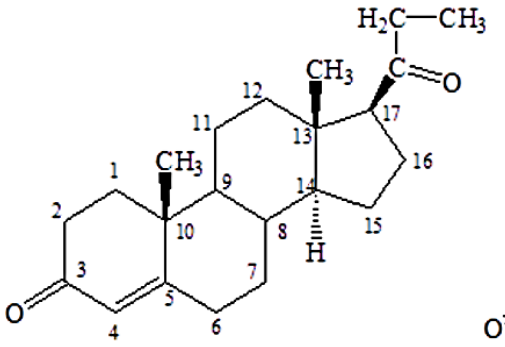
гідрокортизон



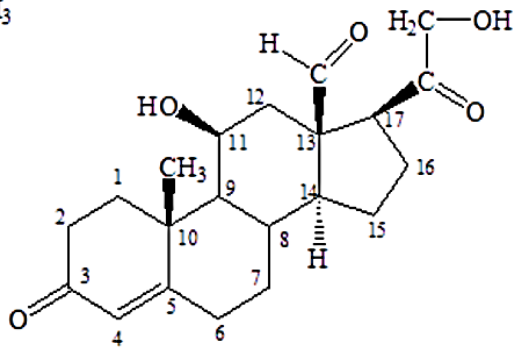
кортизон

Глюкокортикоїди активно впливають на Карбон і білковий обмін. Вони підвищують вміст глюкози у крові, сприяють накопиченню глікогену у печінці, сприяють збільшенню виділення нітрогену з сечею. Глюкокортикоїди виявляють протизапальну і антиалергічну дію.

Головними представниками мінералокортикоїдів є **альдостерон і дезоксикортикостерон:**



дезоксикортикостерон



альдостерон

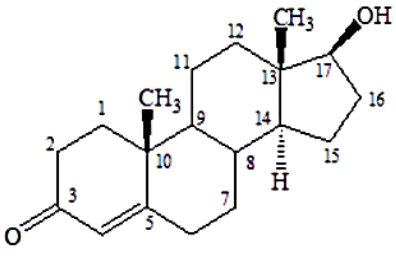
Мінералокортикоїди регулюють обмін натрію, калію, хлору і води. Вони сприяють утриманню іонів натрію і хлору в організмі і виведенню з сечею іонів калію. З природних кортикоїдів, як лікарський засіб, використовують гідрокортизон, кортизон і дезоксикортикостерон.

На теперішній час в медицині широко використовуються синтетичні аналоги кортизону і гідрокортизону – преднізон, преднізолон, дексаметазон, тріамцинолон та ін. Ці сполуки більш активні, чим природні кортикостероїди, діють у менших дозах, здійснюють менший вплив на мінеральний обмін.

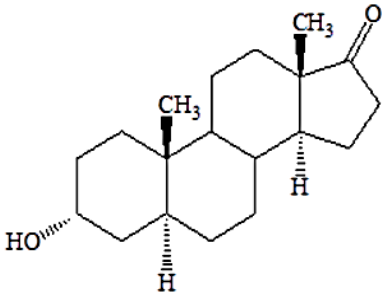
Статеві гормони. Чоловічі статеві гормони називають **андрогенами** (виробляються у сім'яниках – тестикулах), жіночі статеві гормони поділяють на **естрогени,** які утворюються в фолікулах яєчників, тому їх ще називають фолікулярні гормони, і **гестагени** (гормони вагітності), які утворюються у жовтому тілі яєчників.

Статеві гормони приймають участь у регуляції білкового обміну, сприяють покращенню адаптації, підвищують стійкість організму до змін умов навколишнього середовища, сповільнюють процеси старіння.

Андрогени. Найважливішими андрогенами є **тестостерон і андростерон:**



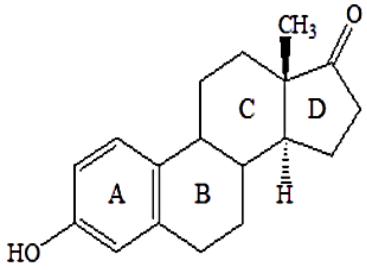
тестостерон



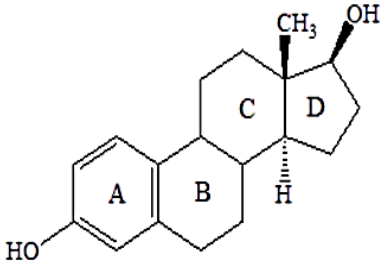
адростерон

Андрогени здійснюють вплив на розвиток вторинних статевих ознак у чоловіків, сприяють формуванню будови тіла.

Естрогени. Найбільш важливими естрогенами є **естрон** (фолікулін) і **естрадіол:**



естрон

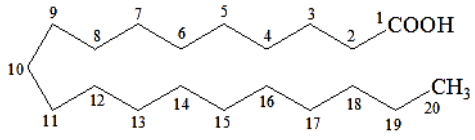


естрадіол

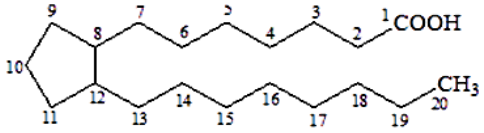
В наш час одержано ряд активних синтетичних естрогенів нестероїдної структури. До них відносяться синестрол, диетилстильбестрол, диместрол та ін. Перевага естрогенів нестероїдної будови полягає в тому, що вони більш стійкі, тому їх можна застосовувати перорально.

6. Простагландини.

Дослідження в області простагландинів отримали широкий розвиток з 1933 року, коли було знайдено фізіологічно активну речовину біогенного походження, яка стимулює гладенькі м'язи і знижує кров'яний тиск. Згодом вона була названа *простагландином*, тому, що припускали, що вона утворюється у передміхуровій залозі (*glandula prostata*). Структуру цього простагландину було встановлено в 1962 році, а у 1968 році вперше вдалося здійснити його синтез. Сьогодні відомо декілька десятків простагландинів. Всі вони містять карбоксильну групу і 20 атомів Карбону в молекулі, тобто їх можна розглядати як похідні *ейкозанової* кислоти.



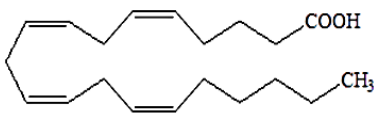
ейкозанова кислота



простанова кислота

Але їх відмінність від останньої в тому, що простагландини мають в своїй будові циклопентанове кільце, а тому їх можна розглядати як похідні *простанової* кислоти, яка містить від одного до трьох подвійних С = С зв'язків, одну або дві гідроксильні, а інколи – карбоксильні групи.

Біосинтез простагландинів в організмі здійснюється на основі поліненасичених жирних кислот, і перш за все арахідонової.



арахідонова кислота

В надзвичайно малих концентраціях простагландини містяться у всіх клітинах організму людини і тварини і виявляють цілий ряд різних фізіологічних і фармакологічних властивостей. Припускають, що простагландини регулюють обмін речовин в клітинах організму, тобто є «клітинними гормонами», впливають на процеси згортання крові, знижують кров'яний тиск, пригнічують виділення шлункового соку і т. ін.

ЛЕКЦІЯ ІХ

ТЕМА: АМІНОКИСЛОТИ. БІЛКИ

Мета: Сформувати уявлення про основні хімічні властивості та біологічне значення амінокислот; структурні компоненти білкової молекули, основні функції та властивості білків.

Навчальні питання:

1. Амінокислоти, їх біологічне значення.
2. Номенклатура. Ізомерія. Будова молекул амінокислот.
3. Класифікація амінокислот: структурна, біологічна.
4. Фізичні властивості амінокислот.
5. Способи отримання амінокислот.
6. Хімічні властивості амінокислот.
7. Окремі представники амінокислот.
8. Загальна характеристика білків. Рівні структурної організації білків.
9. Класифікація білків.
10. Функції білків.
11. Хімічні властивості білків.

Сполуки, які містять аміногрупи, можна поділити на три групи:

- Аліфатичні аміни (наприклад: метиламін $CH_3–NH_2$);
- Ароматичні аміни (фениламін $C_6H_5–NH_2$);
- Амінокислоти (гліцин $NH_2–CH_2–COOH$).

1. Амінокислоти, їх біологічне значення.

Амінокислоти – похідні карбонових кислот, в яких один або декілька атомів Гідрогену заміщено на аміногрупу $–NH_2$. Амінокислоти є мономерними одиницями білків, у складі яких залишки амінокислот з'єднані пептидними зв'язками. Більшість білків побудовані із комбінації дев'ятнадцяти «первинних» амінокислот, тобто таких, що містять первинну аміногрупу, і однієї «вторинної» амінокислоти або імідокислоти (містить вторинну аміногрупу) – проліну, що кодуються генетичним кодом. Їх називають стандартними або *протеїногенними* амінокислотами.

Крім стандартних, в живих організмах зустрічаються інші амінокислоти, які можуть входити до складу білків або виконувати інші функції: *Селеноцистеїн*, що входить до деяких нечисленних протеїнів і кодується в цих випадках кодоном UGA, який зазвичай означає кінець синтезу; *Піролізин*, що використовується деякими метаногенними бактеріями при виробленні метану, і кодується стоп-кодоном UAG.

Незважаючи на те, що генетичним кодом живих істот кодуються лише 20 амінокислот, в природі їх знайдено близько ста. Деякі з амінокислот також знайдені і в метеоритах, особливо в тих, що називаються карбоген-хондритами. Бактерії та рослини можуть виробляти досить незвичайні амінокислоти, які можуть входити до складу пептидних антибіотиків (нізин, аламетицин): *лантіонін* – зв’язаний дисульфідним хімічним зв’язком димер аланіну – спільно з ненасиченими амінокислотами входить до складу антибіотиків (пептидні антибіотики бактеріального походження). *1-аміноциклопропан-1-карбоксильна кислота* (ACC) – невелика за молекулярною масою широко розповсюджена циклічна амінокислота, що виступає проміжним продуктом в синтезі рослинного гормону етилену.

На додаток до синтезу протеїнів, амінокислоти в живому організмі виконують багато інших важливих біологічних функцій. Гліцин та глутамат (аніон глутамінової кислоти), окрім входження до складу протеїнів, використовуються як нейромедіатори при нервовій передачі через хімічні синапси. Велика кількість амінокислот є проміжними продуктами при синтезі інших важливих речовин: триптофан є прекурсором нейромедіатору серотоніну, а гліцин є одним з реагентів в синтезі порфіринів (таких, як дихальний пігмент гемоглобін). Також, біологічно важливими є і нестандартні амінокислоти: γ-аміномасляна кислота, яка утворюється в мозку з глутамінової кислоти (ще один нейромедіатор), карнітин (використовується для транспорту ліпідів в клітині), орнітин, цитрулін, гомоцистеїн, гідроксипролін, гідроксилізин, саркозин і т. ін.

Деякі з 20-ти протеїногенних амінокислот називаються «незамінними», оскільки вони не виробляються в організмі, і надходять в організм під час харчування: лізин, лейцин, ізолейцин, метіонін, фенілаланін, треонін, триптофан, валін, а для дітей, також, гістидин та аргінін.

2. Номенклатура. Ізомерія. Будова молекул амінокислот.

Амінокислоти, згідно з тривіальною номенклатурою, називають історичними назвами, які базуються на деяких їх властивостях або джерелами походження: наприклад, *аспарагін* виділений зі спаржі (лат. *Asparagus*), глутамін – з глютену пшениці, тирозин – із сиру (грец. *tyros*). Для скороченого запису протеїногенні амінокислоти позначають трибуквеним кодом, використовуючи перші три літери тривіальної назви (за винятком аспарагіну (Асн), глутаміну (Глн), ізолейцину (Іле) і триптофану (Трп), для останнього використовують також скорочення Три). Інколи, також, використовують позначення Asx і Glx, що означають «аспарагінова кислота або аспарагін» і «глутамінова кислота або глутамін».

Згідно з раціональною номенклатурою вказують місце розміщення аміногрупи в карбоновому ланцюгу літерами грецького алфавіту (α-, β-, γ- тощо) і додають назву карбонової кислоти. Наприклад, амінокислота CH_3–CH–NH_2–COOH за раціональною номенклатурою називається α-амінопропіонова кислота. Отже, залежно від того, з яким атомом Карбону з'єднана аміногрупа, амінокислоти поділяються на α-, β-, γ- і т. ін. α-атомом вважається той атом Карбону, до якого приєднана карбоксильна група, якщо біля нього ж розташована й аміногрупа, така амінокислота називається *α-амінокислотою*. Якщо аміногрупа приєднана до наступного (β) атома Карбону, це буде β-амінокислота і т. ін. Всі протеїногенні амінокислоти є α-амінокислотами.

Номенклатура найпростіших ациклічних амінокислот, які мають по одній карбоксильній групі та аміногрупі, допускає використання як систематичних, так і традиційних назв з позначенням локантів буквами грецького алфавіту α, β, γ, δ, έ тощо. Слід мати на увазі, що при цьому перелік локантів починають з найближчого до карбоксильної групи атома.

Правила складання назв амінокислот:

1. Обираємо найдовший карбоновий ланцюг (обов'язково з аміно- і карбоксильною групою).

2. Нумеруємо атоми Карбону, починаючи з карбоксильної групи (літери з наступного атома Карбону).

3. Вказуємо місце аміногрупи (цифрою чи літерою).

4. Вказуємо місце і назви інших замісників.

5. Називаємо головний ланцюг.

Наприклад:

$CH_2(NH_2)–COOH$ – аміноетанова кислота (амінооцтова), гліцин;

3β 2α 1

$CH_3–CH(NH_2)–COOH$ – 2-амінопропанова кислота (α-амінопропанова кислота), аланін;

3β 2α 1

$CH_2(NH_2)–CH_2–COOH$ – 3-амінопропанова кислота (β-амінопропанова кислота);

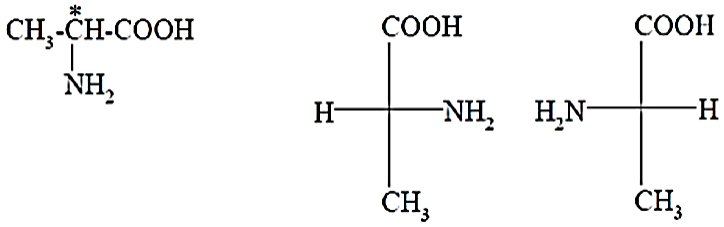
4γ 3β 2α 1

$CH_3–CH(CH_3)–CH(NH_2)–COOH$ – 2-аміно-3-метилбутанова кислота, валін (α- аміно-3-метилбутанова кислота).

Ізомерія. Ізомерія амінокислот аналогічна ізомерії оксикислот. Для амінокислот характерне явище:

- структурної ізомерії, яке пов'язане з положенням функціональних груп та будовою карбонового ланцюга;
- оптичної ізомерії.

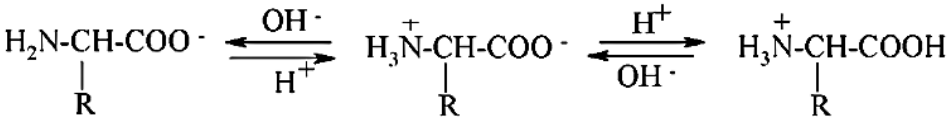
Оптична ізомерія амінокислот. Всі α-амінокислоти, за винятком гліцину, мають у своїй структурі хоча б один хіральный центр, завдяки якому для них характерна ***оптична ізомерія.*** Наприклад, аланин існує у вигляді пари енантіомерів:



D-аланін L-аланін

Усі α-амінокислоти, які приймають участь в будові молекул білків живих організмів, мають L-конфігурацію. D-амінокислоти зустрічаються в деяких грибах і мікроорганізмах.

Будова молекул амінокислот. α-амінокислоти в водних розчинах існують у вигляді **біполярних іонів** (цвітеріонів). Можливість утворення біполярних іонів пов'язана з амфотерністю амінокислот, в молекулах яких присутні й кислотні –COOH групи, і основні $–NH_2$ групи. Практично, α-амінокислоти в водному розчині існують у вигляді рівноважної суміші, що складається з цвітер-іонів, катіонної й аніонної форм:



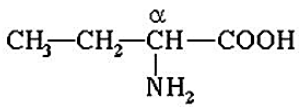
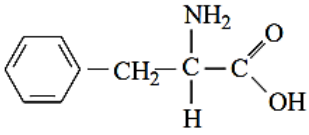
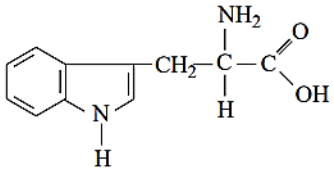
аніон біполярний іон катіон

Положення такої рівноваги суттєво залежить від pH середовища: в сильно кислому середовищі (pH = 1–2) переважає катіонна форма, в сильно лужному (pH = 13–14) – аніонна.

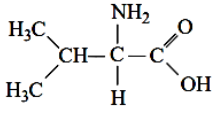
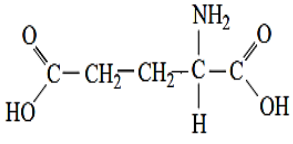
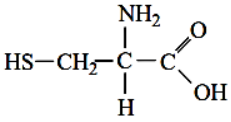
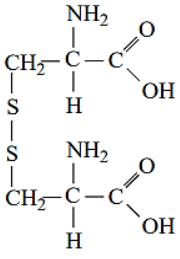
3. Класифікація амінокислот: структурна, біологічна.

Розрізняють декілька способів класифікації амінокислот, серед яких, структурна та біологічна.

Структурна класифікація. За будовою карбонового ланцюга розрізняють: *аліфатичні, ароматичні й гетероциклічні амінокислоти,* наприклад:

Аліфатичні	Ароматичні	Гетероциклічні
 α-аміномасляна кислота	 фенілаланін	 триптофан

- За кількістю функціональних груп амінокислоти класифікують на моноаміномонокарбонові (гліцин, аланін, валін, лейцин, ізолейцин, серин, треонін), моноамінодикарбонові (аспарагін, аспарагінова кислота, глутамін, глютамінова кислота), (лізин, аргінін), диамінодикарбонові (цистин), наприклад:

Моноаміно-монокарбонові	Моноаміно-дикарбонові	Диаміномоно-карбонові	Диамінодикарбонові
 Валін	 Аспарагінова кислота	 Цистеїн	 Цистин

Біологічна класифікація. Амінокислоти відрізняються особливостями свого метаболізму, тому їх поділяють на:

- *замінні*, які організм синтезує сам (Аланін, Аргінін, Аспарагін, Аспарагінова кислота, Цистеїн, Глутамінова кислота, Глутамін, Гліцин, Пролін, Серин, Тирозин);
- *незамінні*, які поступають в організм з продуктами харчування (Ізолейцин, Лейцин, Лізин, Метіонін, Фенілаланін, Треонін, Триптофан, Валін, Гістидин, Аргінін (є тільки у дітей).

Білки, які містять всі незамінні амінокислоти називають *повноцінними*. Вони містяться в продуктах тваринного походження і є невід'ємним компонентом раціону харчування людини.

4. Фізичні властивості амінокислот.

Амінокислоти – безбарвні кристалічні речовини з високими температурами плавлення (220–315 °С). Плавлення супроводжується розкладом речовини. Амінокислоти добре розчинні у воді. Водні розчини одноосновних амінокислот завжди мають майже нейтральну реакцію. Хімічно чисті амінокислоти є білими порошками зі слабким запахом, без смаку. Але солі деяких амінокислот мають смак і запах курячого розсолу, тому використовуються як харчова приправа.

5. Способи отримання амінокислот.

Амінокислоти одержують з природної сировини та методами хімічного синтезу:

▪ *Гідроліз білків.* Головною природною сировиною, з якої одержують амінокислоти, є білки. Розрізняють три види гідролізу:

- кислотний (HCl, H_2SO_4);
- лужний (KOH, NaOH);
- ферментативний (за допомогою протеолітичних ферментів – пепсину, трипсину тощо).

Під час гідролізу утворюється суміш амінокислот:

білок→альбумози→пептони→поліпептиди→олігопептиди→дипептиди→ →амінокислоти.

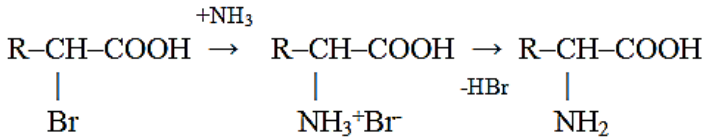
Амінокислоти виділяють із суміші відповідними методами – кристалізації, хроматографії тощо.

▪ *Метод мікробіологічного синтезу.* Для одержання амінокислот підбирають відповідні живильні середовища, мікроорганізми і проводять

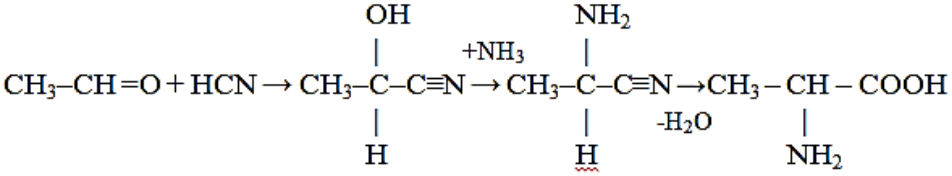
інкубацію. Утворену мікробну масу очищують та виділяють з неї окремі амінокислоти. Наприклад, для одержання лізину беруть мелясу і необхідні поживні добавки (кукурудзяний екстракт, фосфати калію, солі амонію, треонін, метіонін, тіамін, біотин), мікроорганізми родин *Brevi bacterium* або *Suicroccas geunta*. Вихід лізину – до 35,7 % загальної маси.

- *Методи органічного синтезу:*

а) Синтез із α-галогенопохідних карбонових кислот при дії амоніаку. На теперішній час цей метод є основним промисловим методом синтезу α-амінокислот. Цю реакцію проводять з надлишком амоніаку, бо спочатку утворюється амонієва сіль галогенопохідного кислоти:

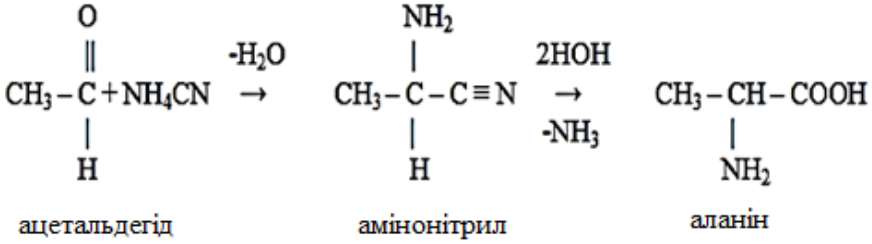


б) Ціангідрильний метод. Метод розроблено А. Штрекером (1850 р.):



в) Удосконалений ціангідрильний метод. Метод, який викладено вище, удосконалив М. Д. Зелінський (1906 р.) і запропонував більш економічний і безпечний метод одержання амінокислот:

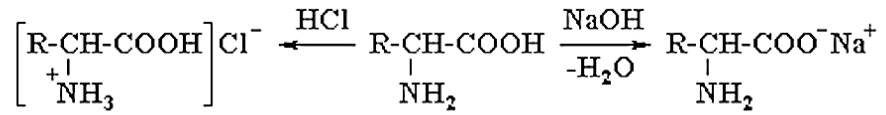
$$KCN + NH_4Cl \rightarrow NH_4CN + KCl,$$



6. Хімічні властивості амінокислот.

Для амінокислот, як органічних сполук, молекули яких одночасно містять дві різні функціональні групи (амінну і карбоксильну), характерні властивості карбонових кислот і амінів, а також власні, зумовлені взаємодією і взаємним впливом цих груп:

Амфотерні властивості. Амінокислоти – амфотерні сполуки. Вони можуть взаємодіяти з мінеральними кислотами (за групою $–NH_2$) та з основами (за групою –COOH), утворюючи солі:



гідроген хлорид α-амінокислота натрієва сіль α-амінокислоти

а) *Утворення внутрішніх солей.* При взаємодії в амінокислоті двох різних функціональних груп (аміногрупи і карбоксильної) утворюються внутрішні солі:

$NH_2–CH_2–COOH \leftrightarrow {}^{+}NH_3–CH–COO^{-}$

гліцин внутрішня сіль гліцину

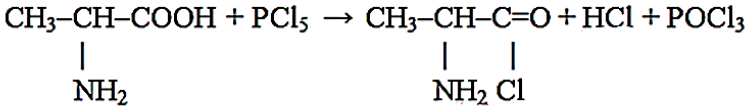
а) Реакції за участю карбоксильної групи. Як карбонові кислоти, α-амінокислоти утворюють функціональні похідні, наприклад: солі, естери, приймають участь у реакціях декарбоксилювання.

Утворення естерів. Дану реакцію використовують для розділення і виділення амінокислот із білкових гідролізатів:

$$NH_2–CH_2–COOH + CH_3OH \xrightarrow[-H_2O]{HCl} NH_2–CH_2–CO–O–CH_3$$

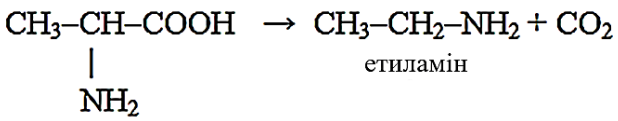
гліцин метиловий естер гліцину (метилгліціонат)

Утворення хлорангідридів. При взаємодії амінокислот з пентахлоридом фосфору утворюються хлорангідриди:



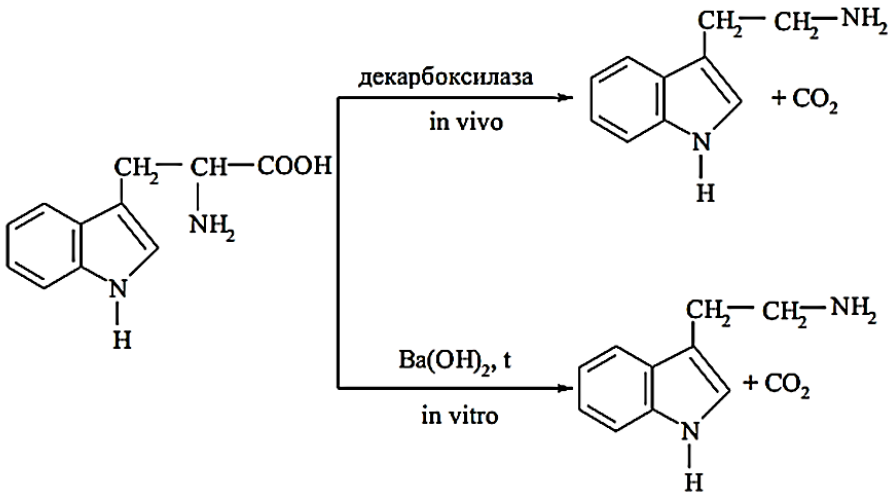
аланін хлорангідрид аланіну

Реакція декарбоксилювання. Ферментативна реакція, що відбувається у клітинах живих організмів під впливом ферментів декарбоксилаз:

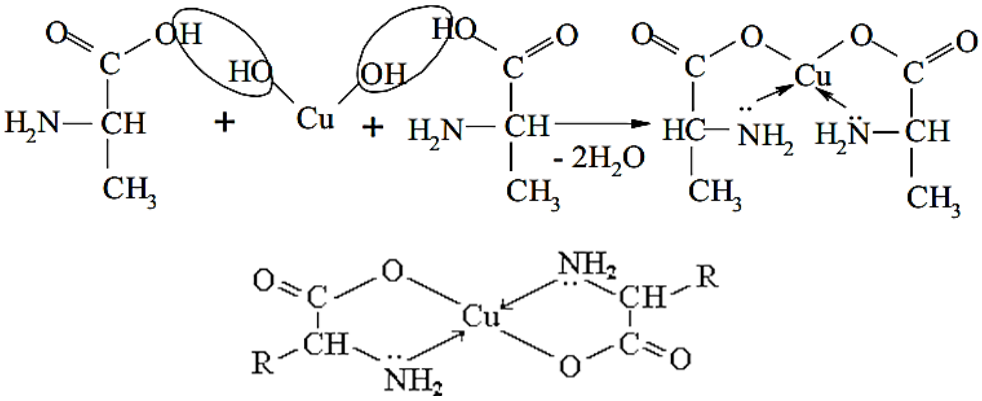


аланін етиламін

Реакція декарбоксилювання на прикладі триптофану з утворенням триптаміну:

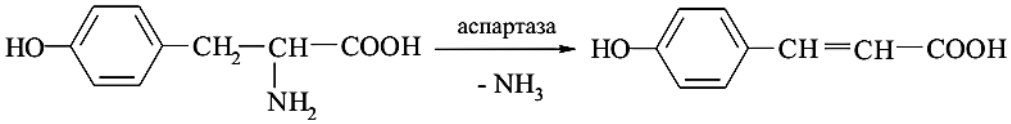


Утворення внутрішніх комплексних солей з іонами важких металів Комплекси купруму(II), які мають темно-синє забарвлення, використовуються для визначення α-амінокислот.

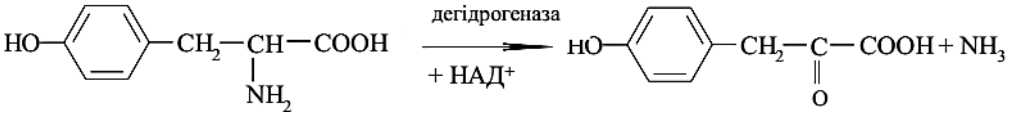


б) Реакції за аміногрупою. *Дезамінування амінокислот.* Здійснюється під впливом нітритної кислоти або ферментів дезаміназ. Внаслідок дезамінування знижується надлишок α-амінокислот в організмі. Дезамінування *in vivo* може бути неокисним (бактерії, гриби) та окисним.

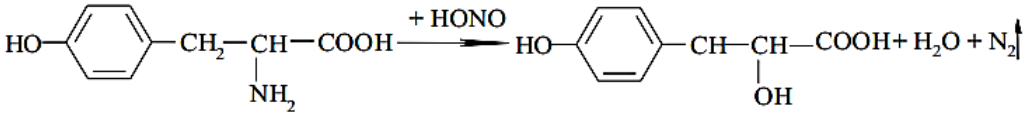
Під час **неокисного** дезамінування під дією ферментів утворюється α-ненасичена кислота (*n*-оксифенілакрилова):



Під час **окисного** дезамінування, яке відбувається за участю ферментів оксидаз та коферменту НАД$^+$ з виділенням NH_3 та утворенням α-кетокислоти (*n*-оксифенілпіровиноградної):

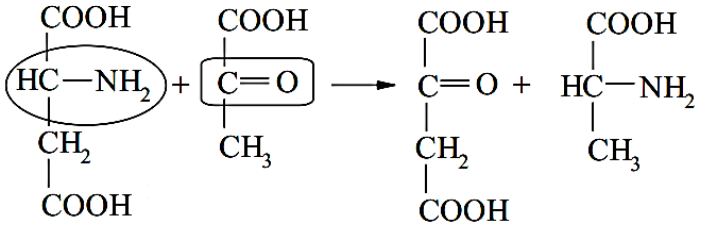


in vitro дезамінування здійснюється нітритною кислотою з утворенням відповідної гідроксоксикислоти та виділенням азоту:



Дана реакція використовується для кількісного визначення амінокислот (метод Ван-Слайка).

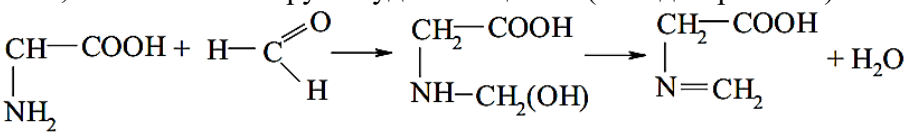
Трансамінування (переамінування). В живих організмах, під дією ферментів, амінокислоти вступають в низку біохімічних перетворень. Трансамінування (переамінування) – основний шлях біосинтезу α-амінокислот. Необхідна для організму амінокислота-II синтезується з α-амінокислоти-I, що наявна в організмі в достатній кількості або в надлишку, шляхом переносу аміногрупи від однієї α-амінокислоти-I до α-кетокислоти:



аспарагінова кислота	піровиноградна кислота	щавлевооцтова кислота	аланін

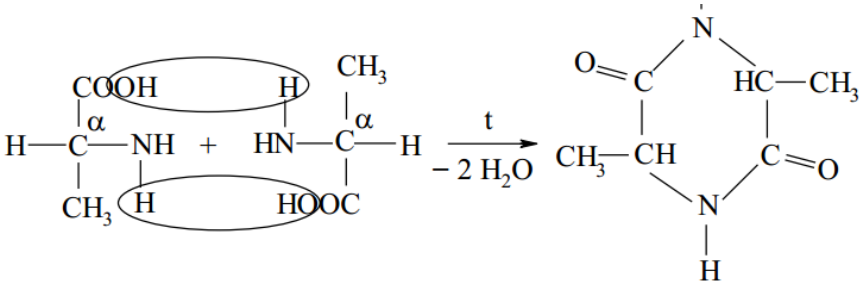
Реакція відбувається за участю ферментів трансаміназ та коферменту піридоксальфосфата.

Взаємодія α-амінокислот з альдегідами – утворюються заміщені іміни (основи Шиффа) через стадію утворення карбінол амінів. За допомогою даної реакції можна проводити кількісне визначення амінокислот методом титрування, оскільки аміногрупа буде захищеною (метод Серонсена):

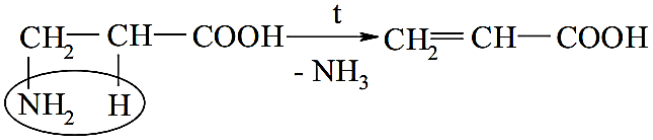


в) Відношення амінокислот до нагрівання. За цією реакцією можна розрізнити α, β, γ-амінокислоти.

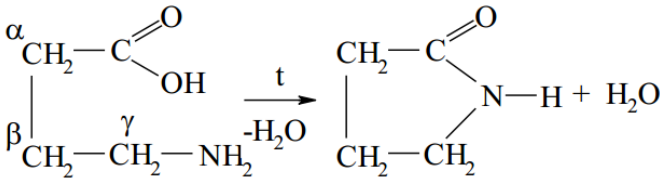
- При нагріванні *α-амінокислот* відщеплюється вода і утворюються циклічні сполуки – *дикетопіперазини*:



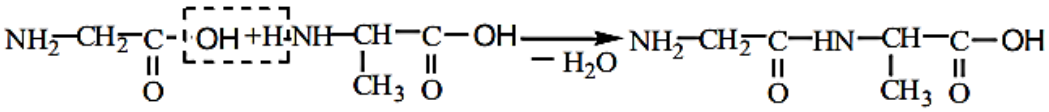
• При нагріванні *β-амінокислот* утворюються ненасичені карбонові кислоти (наприклад, акрилова кислота):



• При нагріванні γ-, δ- і ε-амінокислот утворюються *лактами* (наприклад, γ-бутилолактам):

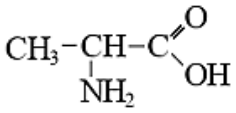
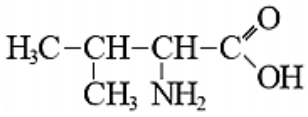
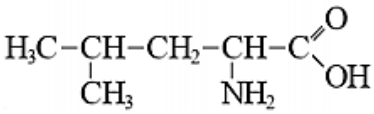
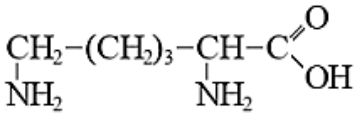
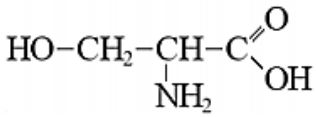


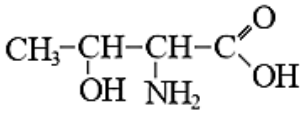
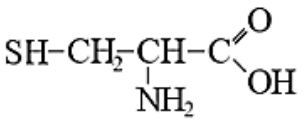
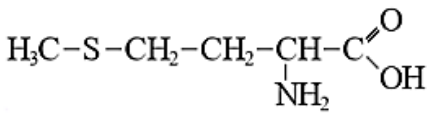
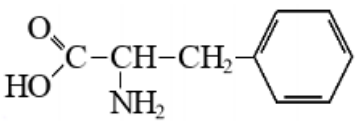
г) Утворення пептидів. Молекули α-амінокислот в певних умовах можуть вступати в реакцію між собою, утворюючи сполуки, в яких залишки амінокислот з'єднані між собою пептидним зв'язком з утворенням пептидів. Фрагменти молекул амінокислот, які утворюють пептидний ланцюг, називаються амінокислотними залишками, а зв’язок CO–NH – **пептидним зв’язком.** Наприклад, з двох молекул α-амінокислот за рахунок карбоксилу однієї молекули і аміногрупи іншої утворюється *дипептид*:

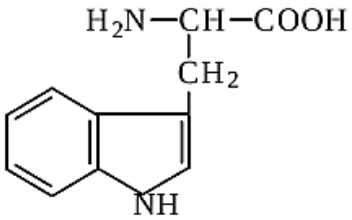
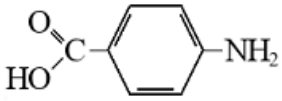
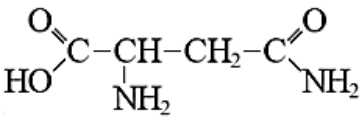
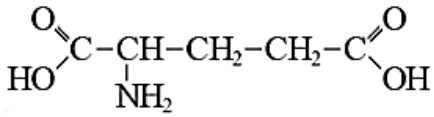


В молекулі дипептиду, як і в амінокислотах, наявні дві функціональні групи – амінна і карбоксильна. Вони можуть реагувати з новими порціями амінокислот, утворюючи три-, тетра- і поліпептиди. Утворення пептидного зв’язку між залишками амінокислот є основою будови молекул кожного білка. Білки (протеїни) – належать до поліпептидів, тобто є продуктом поліконденсації α-амінокислот.

7. Окремі представники амінокислот.

$NH_2–CH_2–COOH$	***Гліцин.*** Це перша амінокислота, яка виділена при гідролізі білків. У великій кількості міститься в желатині, білках натурального шовку (~36 % сухої маси), м'язах нижчих тварин, цукровому буряку.
	***α-Аланін*** (α-амінопропіонова кислота). *L*(+)-Аланін входить до складу багатьох білкових речовин. *D*(-)-Аланін, було знайдено в злоякісних пухлинах. β-Аланін входить до складу вітаміну – пантотенової кислоти.
	***Валін*** (α-аміноізовалеріанова кислота) у невеликій кількості міститься майже в усіх рослинних білках, а також входить до складу тваринних білків (від 4 до 9 %). Валін – незамінна амінокислота.
	***Лейцин*** (α-аміноізокапронова кислота) міститься в гемоглобіні крові, альбуміні яйця, казеїні. Лейцин є незамінною амінокислотою.
	***Лізин*** – (α,ε-діамінокарбонова кислота) міститься в усіх білках, легко розчиняється у воді, одна з незамінних амінокислот для організмів людини і тварин. Лізин синтезується в рослинах, впливає на нервову систему, калієвий обмін у тканинах, синтез гемоглобіну, утворення ДНК і РНК, процес пігментації та розвиток ембріону. Лізину багато в цибулі спаржі, шпинаті, квасолі, кукурудзі, винограді, малині яблуках, грушах.
	***Серин*** (β-гідрокси-α-амінокарбонова кислота знайдена в рослинах, входить до складу білків. У казеїні молока або вітеліні жовтка міститься у вигляді естеру – серинфосфатної кислоти, яка відіграє важливу роль в обміні речовин. Серин утворюється з гліцину. Він є структурним елементом фосфатидів

	(серинфосфатидів) мозку та інших тканин та попередників коліну і коламіну у фосфатидах тваринного організму.
	***Треонін*** (β-гідрокси-α-аміномасляна кислота) є незамінною амінокислотою, синтезується з аспарагінової кислоти, підвищує реакційну здатність білкової молекули. Треонін міститься в кератині волосся, в рослинах та мікроорганізмах. Його знайдено в цибулі, салаті, капусті, огірках, петрушці, квасолі, винограді, вишні, сливах тощо.
	***Цистеїн*** (β-тіо-α-амінопропіонова кислота). Її *L*-ізомер надзвичайно важливий для формування третинної структури білків завдяки здатності утворювати дисульфідні містки й фіксувати наближеними у просторі віддалені ділянки протеїнів. Значна кількість цистеїну міститься в білках волосся, рогів і копит. При деяких захворюваннях цистеїн утворюється в сечовому міхурі і нирках. Сульфуровмісні амінокислоти беруть участь у процесах знешкодження отруйних речовин.
	***Метіонін*** (γ-тіометил-α-аміномасляна кислота) – незамінна амінокислота. В живих організмах метіонін виконує функцію метилюючого агента. Метіонін бере участь в утворенні та обміні холіну, креатину, вітаміну B_{12}, фолієвої кислоти та гормонів. У разі нестачі метіоніну в організмі уражується підшлункова залоза, відбувається ожиріння печінки. Метіонін міститься в капусті, цибулі, салаті, шпинаті, гороху, винограді, вишні, яблуках, грушах.
	***Фенілаланін*** (α-аміно-β-феніл пропіонова кислота) – незамінна амінокислота, міститься в білках рослин. В живому організмі вона є біологічним попередником тирозину, її знайдено в цибулі, капусті

	кольрабі, огірках та ін. За певних умов з нього утворюється адреналін (гормон кори надниркової залози) та норадреналін. Унаслідок виділення цих гормонів підвищується кров'яний тиск та вміст цукру в крові. Застосовується тирозин при захворюваннях на шизофренію, менінгіті та інших психічних розладах.
	***Триптофан*** (α-аміно-β-індолілпропіонова кислота). Незамінна амінокислота. Знайдена майже в усіх білках і часто міститься в рослинах у вільному стані. В живому організмі триптофан не синтезується, проте бере участь в утворенні в живому організмі вітаміну РР, відсутність якого призводить до захворювання людини на пелагру.
	***n-Амінобензенова кислота*** стимулює ріст мікроорганізмів, сприяє зростанню вовни у тварин. Вона є вихідною речовиною для синтезу ряду лікарських і фарбувальних речовин. Деякі її похідні мають анестезуючою дією і використовуються в медицині. Її етиловий етер під назвою анестезин і хлористоводнева сіль діетиламіноетилового етеру – новокаїн, широко використовується в медицині, як активні анальгетики.
 	***Аспарагінова та глутамінова*** кислоти містяться у всіх рослинних білках і відіграють дуже важливу роль в обміні речовин у рослинних і тваринних організмах. Зв'язуючи амоніак в організмі, вони перетворюються в аспарагін та глутамін (неповні аміди цих кислот). *L*- і *D*-глутамінова кислота має надзвичайно велике значення для живого організму, вона виконує важливі біологічні функції, як основний продукт біохімічного переамінування і як донор аміногруп при синтезі інших амінокислот.

8. Загальна характеристика білків. Рівні структурної організації білків.

Молекули білків є лінійними полімерами, що складаються з α-*L*-амінокислот (які є мономерами цих полімерів). При утворенні білків між карбоксильною групою однієї α-амінокислоти та аміногрупою іншої може відбуватись реакція конденсації, продуктами якої є дипептид і молекула води. Поліпептидні ланцюжки завдовжки від двох до десятків амінокислотних залишків, тобто олігомери поліпептидів, зазвичай називають **пептидами**, а довші – **білками** або протеїнами.

Приклад утворення трипептиду з гліцилаланіну та фенілаланіну:

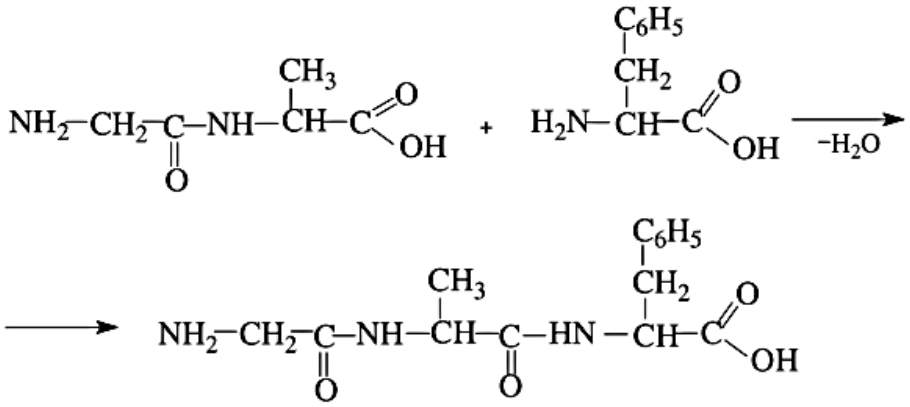


Рис. 16. Трипептид гліцилаланілфенілаланіну

Для білків характерний сталий елементарний склад. Так, білкова молекула містить: Карбону – 50,6–54,5 %, Оксигену – 21,0–23,5 %, Нітрогену – 15–19 %, Гідрогену – 6,5–7,5 %, Сульфуру – 0,3–2,5 %, Фосфору – 0,0–2,0 %, Феруму – 0,0–0,4 % і т. ін.

Будова молекул білків досить складна. У різні періоди розвитку органічної хімії вона вивчалась видатними хіміками різних країн: О. Я. Данілевським (1888–1891 рр.), Е. Фішером (1899–1919 рр.), М. Д. Зелінським (1906–1934 рр.), Л. Полінгом (1946–1951 рр.) та ін.

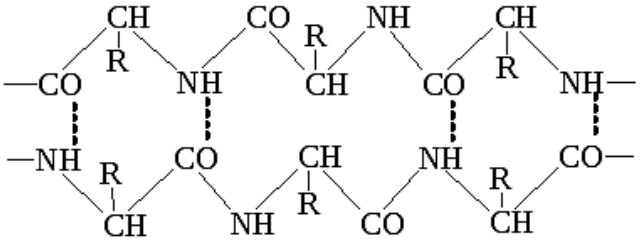
Головними структурними одиницями, які формують білкову молекулу, є 20 амінокислот, 2 аміди (аспарагін і глутамін) і 2 імінокислоти (пролін і оксипролін). Залишки амінокислот, що з'єднані між собою в довгі поліпептидні і ланцюги, створюють основу структури білкової молекули. Після з'єднання амінокислот у поліпептидний ланцюг залишаються вільними від пептидних зв'язків (—CO—NH—) бокові розгалуження білкової молекули, зумовлюючі різноманітність її хімічних властивостей: карбоксильні групи аспарагінової і

глутамінової кислот, аміногрупи лізину і оксилізину, гуанідинова група аргініну, імідазольна група гістидину, гідроксильна група серину і треоніну, фенольна група тирозину, сульфгідрильна група цистеїну, дисульфідна група цистину, тіоестерна група метіоніну, бензенове кільце фенілаланіну і тирозину, індольне ядро триптофану тощо.

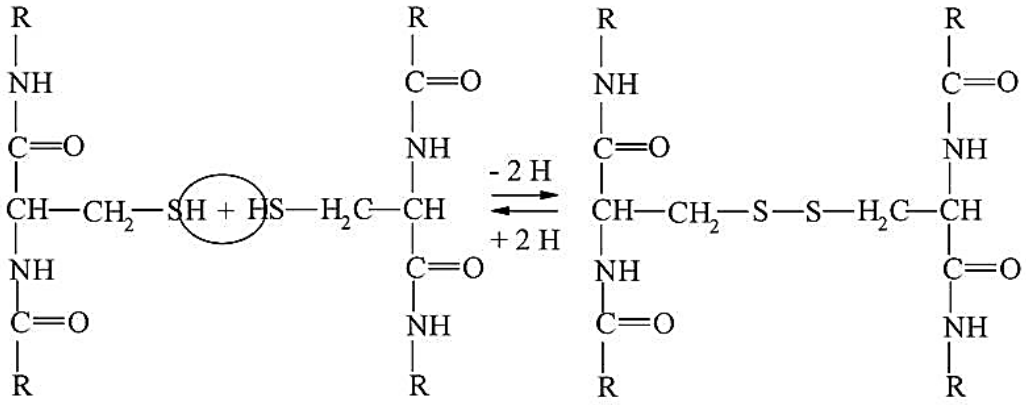
Бокові розгалуження білкових поліпептидних ланцюгів взаємодіють між собою, надаючи білковій молекулі структурну і функціональну лабільність її багаточисельних зв'язків.

Види зв'язків, що беруть участь у формуванні різних структур білків:

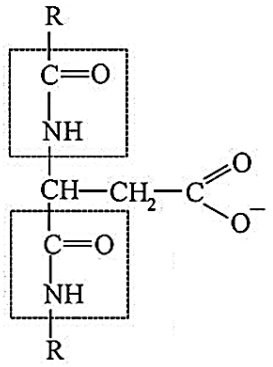
а) *водневий зв'язок* утворюється внаслідок просторового наближення атому Гідрогену та електронегативного атому (O-, N-).



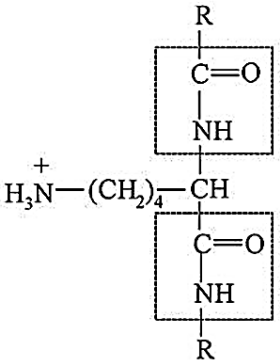
б) *дисульфідний зв'язок* (дисульфідні містки) утворюється внаслідок просторового наближення двох залишків цистеїну:



в) *іонний зв'язок* (сольові містки) утворюється внаслідок просторового наближення лізину та аспарагінової або глутамінової кислот:

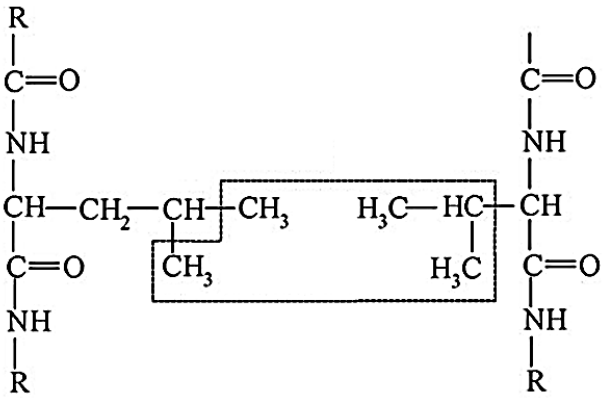


залишок аспарагінової кислоти



залишок Лізину

г) *гідрофобні зв'язки* формуються за рахунок сил Ван-дер-ваальса внаслідок просторового наближення неполярних вуглеводневих замісників ($–CH_3$, $–C_6H_5$ та ін.) вуглеводневих радикалів амінокислот (валіну, аланіну, лейцину, ізолейцину, фенілаланіну, триптофану) що, в свою чергу, призводить до утворення симетричних крапель, які мають найменшу поверхню контакту з водою:



залишок лейцину

залишок валіну

Виникає колоїдна частинка, всередині якої розміщені гідрофобна, зовні – гідрофільна частини молекули.

Рівні структурної організації білків. Відомо чотири рівні структурної організації білків: первинний, вторинний, третинний і четвертинний.

Первинна структура білків визначається якісним і кількісним складом амінокислотних залишків, а також їхньою послідовністю. Сама молекула білка у вигляді ланцюга, складеного з амінокислотних залишків, з'єднаних пептидними зв'язками, нездатна виконувати специфічні функції. Для цього вона має набути складнішої просторової структури.

Для прикладу наводимо схему первинної структури ферменту лізоциму, який каталізує гідроліз α-1,4-глікозидних зв'язків між залишками аміноцукрів N-ацетилглюкозаміну і N-ацетилмурамової кислоти в полісахаридних ланцюгах муреїнів (гетерополісахаридів стінок бактеріальних клітин), що призводить до руйнування оболонки бактерій та їх загибелі.

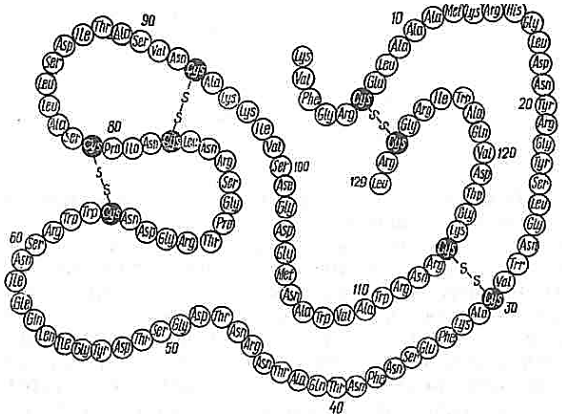


Рис. 17. Схема первинної структури лізоциму

Вторинна структура характеризує просторову організацію білкової молекули, яка закручується в спіраль або утворює складчасту структуру. Вперше її встановили Л. Полінг і Р. Корі (1951 р.) і назвали її α-спіраллю або β-структурою. Радикали амінокислот (R-групи) при цьому залишаються ззовні основної конфігурації. У підтриманні вторинної структури важлива роль належить водневим зв'язкам, які виникають між атомами Гідрогену $–NH_2$ групи одного витка спіралі або складки та атомами Оксигену C = O групи іншого. Ділянка вторинної структури білкової молекули наведена на Рис. 18. Приклад білка – β-кератин (волосся, рогова тканина), β-кератин шовку, міоінозин (м'язова тканина).



Лайнус Карл Полінг
1901–1994 рр.

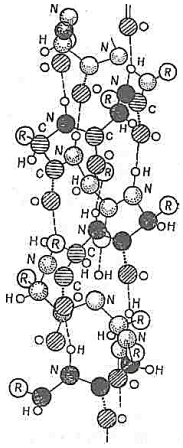


Рис. 18. Схема ділянки вторинної структури білкової молекули

Третинна структура молекули білка утворюється внаслідок взаємодії між боковими відгалуженнями поліпептидних ланцюгів. Це призводить до формування водневих, дисульфідних, іонних (сольових), ван-дер-ваальсових та інших зв'язків. Поліпептидні ланцюги згортаються в певному порядку, що приводить до утворення просторової конфігурації білкової молекули (глобули) (Рис. 19). При цьому гідрофобні радикали «втягуються» всередину молекули, формуючи сухі зони, а гідрофільні орієнтуються в бік розчинника, створюючи енергетичне вигідну конфігурацію білкової молекули. Вона детально вивчена для РНКази, міо- і гемоглобінів та інших білків.

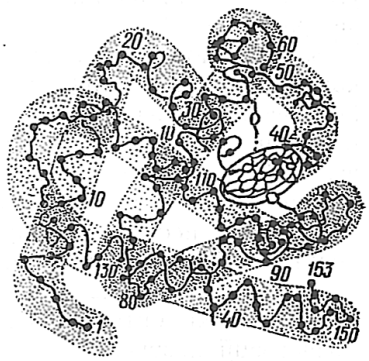


Рис. 19. Схема третинної структури молекули міоглобіну (за М. Ф. Перуцем)

Четвертинна структура білкові молекули є асоціацією (сполукою) декількох субодиниць поліпептидної природи, що мають власну первинну, вторинну і третинну структури, або глобул, що з'єднані у єдину складну молекулу. Такі субодиниці називають *протомерами*, а їх комплекс – *мультимером*. Число протомерів, що утворюють мультимер, буває різним – від чотирьох (наприклад, оксигемоглобін, Рис. 20) до кількох тисяч (білок тютюнової мозаїки). Таке об'єднання відбувається за рахунок хімічних зв'язків, що діють на поверхні поліпептидних ланцюгів, водневих, іонних та інших. Структура молекули білка дуже лабільна й легко змінюється під впливом різних факторів (фізичних і хімічних), що приводить до змін їх нативних властивостей – фізичних, фізико-хімічних і біологічних властивостей.

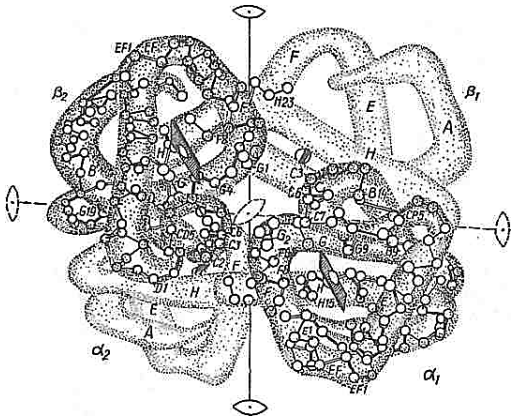


Рис. 20. Модель четвертинної структури молекули оксигемоглобіну: α_1, α_2-, β_1-, β_2-, субодиниці молекули оксигемоглобіну; Н – гем

9. Класифікація білків.

Відомо близько 3000 індивідуальних білків, за хімічною природою їх поділяють на дві групи:

- прості білки, або **протеїни**;
- складні білки, або **протеїди**.

Молекули **протеїнів** складаються тільки з α-амінокислот (альбуміні, глобуліні, гістони – група простих білків, що містяться в ядрах клітин тварин та рослин, протаміни – своєрідні біологічні замінники гістонів, які відрізняються від них амінокислотним складом).

Молекули **протеїдів** складаються з білкової частини (*апобілок)* і небілкової або *простетичної* (кофактор) групи.

В залежності від природи простетичної групи протеїди поділяються на:

– ліпопротеїди;
– глюкопротеїди;
– нуклеопротеїди;
– хромопротеїди.

Протеїни (прості білки).

Альбуміни (лат. *albumen, albumis* – білок) – прості білки, що містяться в крові, лікворі, зерні рослин та мікроорганізмах. До них відносяться лактальбуміи (білок молока), сироватковий альбумін (білок сироватки крові), легумелін гороху, лейкозин пшениці. Із розчинів альбуміни висолюють 80–100 % насиченим розчином сульфату амонію. Молекулярна маса складає 35 000–70 000. Альбуміни розчиняються у воді, розчинах солей, їх молекули багаті залишками сульфурвмісних і дикарбонових амінокислот, лейцином (до 15 %), в складі є деяка кількість вуглеводів,

Глобуліни (лат. *globulus* – кулька) – прості білки, молекули яких мають кулясту форму. Розрізняють сироваткові, молочні, яєчні глобуліни. До них належать міозин, тиреоглобулін, нейроглобулін, нейростромін, едестин коноплі, гліциній сої, фазеолин квасолі. Глобуліни складають близько 90 % білків, які екстрагуються з тканин. Молекулярна маса становить 90 тис.–1,5 млн. Глобуліни висолюють 30–50 % розчином сульфату амонію або натрію, їх молекули багаті залишками глутамінової кислоти, лейцину, лізину, тирозину, гліцину, містять домішки вуглеводів і ліпідів. Фракція γ-глобулінів – носій імунітету організму проти різних інфекційних хвороб.

Гістони (грец. *histos* – тканина) – прості білки основного характеру, що містяться переважно в ядрах клітин людини, тварин і рослин. Гістони стабілізують вторинну структуру ДНК, беруть участь у регуляції біосинтезу ДНК і РНК. Гістони добре розчиняються у воді, легко осаджуються розчином амоніаку, багаті залишками аргініну (до 15 %), лізину, гістидину. Гістони – складова частина багатьох складних білків, зокрема гемоглобіну.

Глутеліни (лат. *gluten* – клей) – прості рослинні білки (глутелін пшениці, жита, кукурудзи, вівса; оризенин пшениці). Разом з проламінами утворюють клейковину борошна. Розчиняються в лугах і кислотах, їх молекули багаті залишками глутамінової кислоти і лізину. Вміст глутелінів у клейковині пшеничного борошна досягає 39,1 %.

Протаміни – прості білки основного характеру, складова частина молекул нуклеопротеїдів. Значна кількість протамінів міститься в багатьох органах людини і тварин. До них відносяться сальмін лосося, глутеїн оселедця, стурін осетра, галін курей. Молекулярна маса – 4000–8000. Молекули протамінів багаті залишками аргініну (до 70–87 %), лізину, оксилізину, орнітину. В ядрах клітин протаміни асоціюють з ДНК, виконуючи функції третьої спіралі, яка обвиває її молекулу зовні. Здатність протамінів утворювати комплексну сполуку з інсуліном використовують при лікуванні хворих на діабет.

Проламіни – прості білки рослинного походження з високим вмістом проліну і амінного Нітрогену. Добре розчиняються у воді та особливо в 60–80% розчині етанолу, що використовують для їх екстрагування і виділення в чистому вигляді. Молекулярна маса 31000–78000. До них належать гліадин пшениці, гордеїн ячменю, зеїн кукурудзи, аверин вівса, оризин рису, каферин сорго. У зерні пшениці гліадин і глутеїн становлять основу клейковини, що зумовлює хлібопекарські якості борошна. Хімічною основою молекул проламінів є залишки аспарагінової і глутамінової кислот (до 43 %) і проліну (14 %). Проламіни містять дуже мало залишків лізину, який слід додавати до раціонів, де основою є проламіни. Останні генетично визначають сорт злаків.

Протеїноїди, або склеропротеїни – прості білки, що виконують опорні функції у живому організмі. Найбільше значення мають такі представники:

- *Колаген* – фібрилярний білок, що становить третину всіх білків, живих організмів. Молекула складається з трьох поліпептидних ланцюгів, що закручені у спіраль (Рис. 21). Молекулярна маса колагену досягає 10000. При кип'ятінні колагену утворюється желатина. До складу молекули колагену входять залишки гліцину (до 26 %), проліну (14 %), оксилізину (12 %) і оксипроліну (12 %). Желатину застосовують, як живильне середовище для мікроорганізмів.

- *Кератини* – прості білки, похідні шкіри (вовни, волосся, рогів, копит, копитець, пір'я тощо), не розчинні у воді, лугах та кислотах. При гідролізі утворюється 7–14 різних амінокислот, із них: цистину – до 15 %, лізину, серину менше. Молекулярна маса – 200 000.

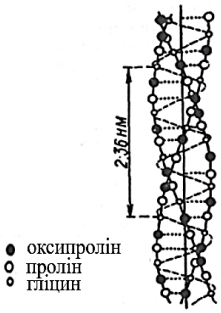


Рис. 21. Схема будови спіралі молекули колагену

- *Еластин* – опірний білок сполучної тканини (зв'язки, сухожилля, судини тощо), не розчиняється у воді. Молекулярна маса досягає 10000. Молекула містить залишки гліцину, проліну, валіну, лейцину. Молекула еластину майже не має в своєму складі залишків цистеїну, метіоніну, оксилізину.

- *Фіброїн* – простий білок шовкової нитки, що виробляється шовковидільними залозами шовкопряда. Хімічною основою молекули є залишки гліцину (43,6 %), аланіну (30 %), тирозину (12,8 %), серину (16,2 %).

Протеїди (складні білки).

Залежно від природи сполук, що утворюються при гідролізі, протеїди поділяють на:

Нуклеопротеїди – складні білки, молекули яких при гідролізі (ферментативному або кислотному) розщеплюються до простих білків (гістонів і протамінів, зрідка – альбумінів і гістонів) і нуклеїнових кислот (ДНК і РНК). Розрізняють **дезоксирибонуклеопротеїди** (ДНП) і **рибонуклеопротеїди** (РНП). Дані нуклеопротеїди відрізняються:

- клітинною локалізацією (ДНП – переважно в ядрах, РНП – переважно в цитоплазмі і, частково, в ядерці і каріоплазмі);
- функціональним значенням (ДНП – збереження і передача спадкової інформації, РНП – біосинтез білка);
- за хімічним складом (ДНП містить дезоксирибозу і тимін, РНП – рибозу і урацил);

• структурною організацією молекул (ДНП, як правило, має вигляд подвійної спіралі, РНП – одинарної).

Гістони і протаміни при pH 6–7 мають позитивні заряди своїх молекул, що і забезпечує їх електростатичну взаємодію з негативно зарядженими молекулами нуклеїнових кислот. Зустрічаються випадки, коли між простим білком і нуклеїновою кислотою виникають координаційний і водневий зв'язки. Розчини ДНП і РНП мають велику в'язкість і подвійне променеве заломлення. Вони інтенсивно поглинають УФ-випромінювання, що використовується при спектрофотометричному визначенні нуклеїнових кислот у тканинах. Молекулярна маса ДНП і РНП коливається від 6000 до десятків мільйонів. ДНП і РНП – волокнисті, пухкі білі порошки, по-різному розчинні у воді, добре – в органічних розчинниках.

Хромопротеїди – складні білки, молекули яких при гідролізі розщеплюються на забарвлені простетичні групи та простий білок. Зв'язок між двома частинами молекули найчастіше ковалентний, інколи – іонний або сольовий.

Їх поділяють на: дихальні, або гемвмісні білки (гемоглобін, міоглобін, хлорокруорин, еритрокруорин, гелікорубін); хромопротеїди, молекула яких не містить Феруму в складі гему (гемеритрин); купрумовмісні білки (гемоціанін); дихальні ферменти, або флавінферменти (жовтий дихальний фермент Варбурга); гемвмісні ферменти (цитохроми, пероксидаза, каталаза, цитохромоксидаза); купрумовмісні ферменти (тирозиназа і лактаза); пігменти фотосинтезу (хлорофіли, фікобіліни, родопсин); пігменти з різноманітними функціями (меланопротеїди і хромопротеїди ракоподібних).

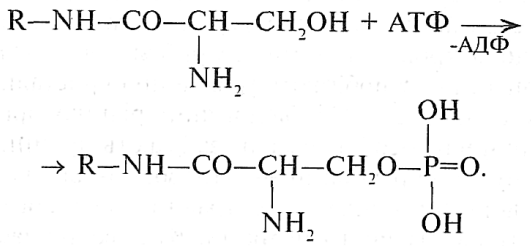
Найбільше значення в життєдіяльності людини і тварин мають два представники хромопротеїдів – гемоглобін і міоглобін.

Гемоглобін – червоний ферумвмісний білок еритроцитів. До складу молекули гемоглобіну входять чотири субодиниці, кожна з яких складається з молекули простого білка глобіну і простетичної групи гему. Молекулярна маса однієї субодиниці 17000, молекули гемоглобіну – 64000. Молекула гемоглобіну складається із 574 амінокислотних залишків. Гемоглобін становить 94 % сухої маси еритроцитів. Кожен еритроцит містить у середньому 280 млн молекул гемоглобіну. Гемоглобін, у складі еритроцитів, транспортує оксиген від легенів до тканин і клітин всього організму, а CO_2 – до легень.

Міоглобін – червоний ферумовмісний пігмент. Молекула складається із одного гему та однієї молекули глобіну. Міоглобін депонує в м'язовій тканині Оксиген і передає його відповідним ферментним системам. Молекула міоглобіну складається із довгого спіралеподібного поліпептидного ланцюга,

що містить 153 амінокислотних залишки, і гему. Молекулярна маса міоглобіну 17000. Він переносить до органів, тканин і клітин Оксиген і забирає CO_2.

Фосфопротеїди – складні білки, молекула яких при гідролізі розщеплюється до молекули простого білка і ортофосфатної кислоти H_3PO_4. Фосфопротеїд утворюється шляхом переносу протеїназою фосфатної групи АТФ на гідроксильну групу залишку серину в молекулі простого білка:



Іноді таким залишком амінокислоти в молекулі простого білка може бути залишок треоніну. Типовим представником даної підгрупи протеїдів є казеїн молока (молоко корови в середньому містить казеїну 3,2 %, кози – 3,8 %, вівці – 5,1 %) і пепсин шлункового соку.

Казеїн утворюється з казеїногену молока після відщеплення при згортанні молекули білка пептиду і є важливою поживною речовиною. Молекула казеїну містить набір незамінних амінокислот: метіоніну (близько 3,6 %), лізину (6,9 %), триптофану (1,8 %), лейцину (12,1 %), валіну (7 %).

Пепсин – фермент шлункового соку. Пепсин гідролізує більшість внутрішніх пептидних зв'язків у молекулах білків і пептидів. Його молекула – поліпептидний ланцюг, що складається з 327 амінокислотних залишків. Молекулярна маса ферменту – близько 34 500.

Глікопротеїди – складні білки, молекули яких при гідролізі розщеплюються на простий білок і вуглеводну простетичну групу. Містяться у всіх органах і тканинах людини і тварин, а також рослин. Молекулярна маса складає 15000–1000000. Обидві частини молекули зв'язані між собою ковалентними зв'язками (O–N-глікозидними). При гідролізі утворюються прості білки і простетична група. При розщепленні останньої утворюються аміноцукри, пентози, гексози, уронові кислоти, при розщепленні білка – амінокислоти. Простетичні групи в складі молекули глікопротеїду забезпечують конформацію, найвигідніше розміщення в клітині, транспортування, захист від протеолізу і імунні властивості. До таких білків належать білки крові (церулоплазмін, трансферин, фібриноген, імуноглобуліни тощо), білки секретів слизових залоз (муцини), опірних органів і тканин (мукоїди), деякі ферменти (панкреатична РНКаза), гормони (еритропоетин, тиреотропін), структурні білки клітинних мембран. Останні беруть участь в іонному обміні, імунних реакціях, міжклітинній адгезії тощо. Серед

глікопротеїдів особливе місце займають муцини і мукоїдні речовини – вуглеводно–білкові комплекси, що є основою слизу дихальних, травних і сечостатевих шляхів і виконують ряд захисних функцій. Вуглеводну частину молекул таких білків найчастіше представлено гіалуроновою або хондроїтинсульфатною кислотами.

Ліпопротеїди – складні білки, молекули яких при гідролізі розщеплюються на прості білки і ліпіди. Зв'язок між білковою і ліпідною частинами молекули здійснюється за допомогою електростатичних і гідрофобних взаємодій. Ліпопротеїди – структурна основа біологічних мембран. Деяка кількість ліпопротеїдів у вільному стані є в крові. Ліпопротеїдам належить провідна роль у транспортуванні й метаболізмі ліпідів. За швидкістю осадження при центрифугуванні ліпопротеїди крові поділяють на ліпопротеїди високої щільності (молекула містить в середньому 52 % білка і 48 % ліпідів, переважно фосфатидів і холестерину), ліпопротеїди низької щільності (25 % білка і 75 % ліпідів, переважно стеридів), хіломікрони (2 % білка, 86 % гліцеридів, 1,6 % холестерину, 1,0 % стеридів, 8,6 % фосфатидів). Білкові компоненти ліпопротеїдів представлені не менше як 9 індивідуальними білками.

10. Функції білків.

Структурна функція. Забезпечується структурними білками, які відповідають за підтримання форми і стабільності клітин і тканин. Так, колаген входить до складу шкіри, сухожиль, хрящів, еластин входить до складу зв'язок та шкіри, осеїн – компонент кісток, який надає їм пружності, кератини входять до складу шкіри, волосся, нігтів. Велике значення мають комплекси білків з вуглеводами у формуванні ряду секретів – мукоїдів, муцину і т. ін. В комплексі з ліпідами (зокрема, фосфоліпідами) білки беруть участь в утворенні біомембран клітин.

Скорочувальна функція. В акті скорочення м'язів головну роль відіграють актин і міозин – специфічні білки м'язової тканини.

Захисна функція. Основну функцію захисту в організмі виконує імунна система, яка забезпечує синтез специфічних захисних білків–антитіл у відповідь на надходження в організм бактерій, токсинів або вірусів. Висока специфічність взаємодії антитіл з антигенами (чужорідними речовинами) за типом білок–білок сприяє розпізнаванню і нейтралізації біологічної дії антигенів. Імуноглобуліни містяться в сироватці крові й утворюють на еритроцитах комплекс з мембранними гліколіпідами. Захисна функція білків виявляється і в здатності ряду білків крові до згортання. Згортання білка плазми

крові фібриногену приводить до утворення згустку крові, що запобігає втрати крові при пораненнях.

Транспортна функція. Забезпечується деякими специфічними білками: *гемоглобіном* (переносник кисню та вуглекислого газу до тканин і легень), *преальбуміном* (переносник гормонів щитовидної залози – тироксину і трийодтироніну), білки в складі іонних каналів (транспорт іонів і метаболітів через біологічні мембрани) та ін.

Регуляторна функція. Обмін речовин в організмі регулюється різноманітними механізмами. У цій регуляції важливе місце займають гормони, що виробляються в залозах внутрішньої секреції. Ряд гормонів представлений білками або поліпептидами, наприклад гормони гіпофіза, підшлункової залози тощо.

Каталітична функція. Всі відомі в даний час біологічні каталізатори – ферменти є білками. На цей час ідентифіковано більше 2100 ферментів. Ця функція білків є унікальною, оскільки вона визначає швидкість хімічних реакцій в біологічних системах. Більша частина назв ферментів має закінчення -аза, наприклад, амілаза, мальтаза, ліпаза. Назви ферментів, що розщеплюють білки, закінчуються на -ин, наприклад, трипсин, пепсин тощо.

Рухова функція. Взаємодія актину з міозином відповідає за м'язові скорочення.

Енергетична функція. При розщепленні 1 г білка виділяється 17,7 кДж енергії, що витрачається на різноманітні біохімічні перетворення в живому організмі.

Живильна (резервна) функція. Цю функцію виконують так звані резервні білки, живлення, що є джерелами для розвитку плоду. Наприклад, білки яйця (овальбуміни). Основний білок молока (казеїн) також виконує, головним чином, живильну функцію. Ряд інших білків використовується в організмі як джерело амінокислот, які у свою чергу є попередниками біологічно активних речовин, регулюючих процеси обміну речовин.

Крім названих, є ще багато важливих функцій білків, зокрема здатність зберігати онкотичний тиск в клітинах і крові, буферні властивості, що підтримують фізіологічне значення pH внутрішнього середовища тощо.

11. Хімічні властивості.

а) Білки є амфолітами й у водному середовищі виявляють кислотні:

$$H_2N - R - COOH + H_2O \leftrightarrow H_2N - R - COO^- + H_3O^+,$$

або основні властивості: $H_2N–R–COOH + HOH \leftrightarrow {}^+H_3N–R–COOH + OH^-$.

У кислому середовищі дисоціація карбоксильних груп пригнічується і макромолекула набуває позитивного заряду (має форму катіону):

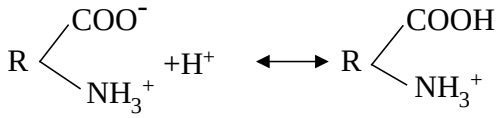
$$H_2N - R - COOH + H^+ + Cl^- \leftrightarrow {}^+H_3N - R - COOH + Cl^-$$

При надлишку гідроксильних іонів (у лужному середовищі) молекула білка виявляє кислотні властивості внаслідок дисоціації –COOH групи й набуває негативного заряду, поводить себе як аніон:

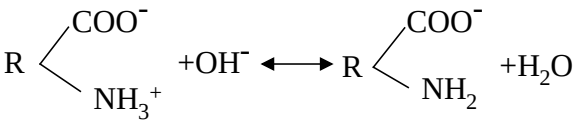
$$H_2N - R - COOH + Na^+ + OH^- \leftrightarrow H_2N - R - COO^- + Na^+ + H_2O.$$

В нейтральному середовищі заряд білкової молекули визначається співвідношенням кількості вільних –COOH і $-NH_2$ груп та ступенем їх дисоціації. Чим більше карбоксильних груп –COOH, тим вищий негативний заряд, і білок буде виявляти властивості слабкої кислоти. Перевага амінних груп надає білку основних властивостей і позитивного заряду.

Отже, в кислому середовищі білок заряджається позитивно:



в лужному середовищі – негативно:



Але, при певному значенні pH, білок може перебувати в так званому **ізоелектричному стані**, тобто в такому стані, при якому число різнойменних зарядів у білковій молекулі однакове і її загальний заряд дорівнює нулю. Такий стан називається **ізоелектричною точкою** цього білка. Більшість білків містить 25–30 % дикарбонових амінокислот (глутамінової і аспарагінової) і, звичайно, належать до кислих білків. Існує невелика група основних білків, з домінуванням вільних $-NH_2$ груп за рахунок підвищеного (до 80 %) вмісту диамінових амінокислот (аргініну, лізину, орнітину, цитруліну).

Залежно від реакції середовища і характеру дисоціації змінюється форма білкової макромолекули. При дисоціації білкової макромолекули тільки по кислотному або тільки по основному типу внаслідок дії сил електростатичної природи відбувається відштовхування позитивних або негативних зарядів – макромолекула розтягується. В ізоелектричному стані в макромолекулі білка, як і в інших поліамфолітах, чергуються різнойменно заряджені групи, які притягуються одна до одної і, таким чином, стискують або навіть скручують макромолекулу.

Зміна форми макромолекули в залежності від реакції середовища визначає властивості білків. В ізоелектричній точці розчин білків (як і розчини

інших поліамфолітів) має мінімальну в'язкість, ступінь набрякання, розчинність і заряд. Це дозволяє використовувати залежність вказаних властивостей від pH розчину для визначення ІЕТ.

б) Білки здатні до ферментативного, кислотного й лужного гідролізу. Гідроліз проходить ступінчасто, з утворенням ряду проміжних і кінцевих продуктів розщеплення білкової молекули (від альбумози до амінокислот.

в) Молекули білків активні в хімічних перетвореннях завдяки наявності кінцевих і відгалужених функціональних груп: –COOH, $–NH_2$, –OH, –SH тощо.

ЛЕКЦІЯ X

ТЕМА: НУКЛЕЇНОВІ КИСЛОТИ

Мета: Вивчити будову та біологічні функції нуклеїнових кислот – найважливіших структурних компонентів клітини на рівні їх первинної та вторинної структури.

Навчальні питання:

1. Нуклеїнові кислоти. Структурні компоненти нуклеїнових кислот. Поняття нуклеозиду, нуклеотиду.

2. Дезоксирибонуклеїнова кислота (ДНК). Первинна структура ДНК. Вторинна структура ДНК: формування подвійного ланцюга (водневі зв’язки та спіралі). Принцип компліментарності. Функції ДНК.

3. Рибонуклеїнова кислота (РНК). Види РНК. Хімічний склад, відмінності будови РНК від ДНК.

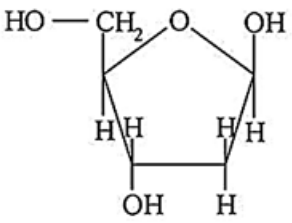
1. Нуклеїнові кислоти. Структурні компоненти нуклеїнових кислот.

Нуклеїнові кислоти – біологічно активні полімери (полінуклеотиди), що складаються з **нуклеотидів**, з’єднаних між собою фосфорноестерними зв'язками. Нуклеїнові кислоти містяться у всіх клітинах живих організмів та виконують ряд найважливіших функцій по зберіганню і передачі генетичної інформації, беруть участь в механізмах, за допомогою яких вона реалізується в процесі біосинтезу клітинних білків. У живих клітинах нуклеїнові кислоти знаходяться у вільному стані та в комплексі з білковими сполуками (у складі нуклеопротеїдів).

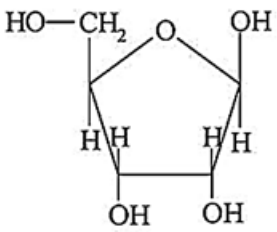
Залежно від хімічної природи вуглеводневого компоненту (пентози), що входять до складу **нуклеотидів**, розрізняють:

- дезоксирибонуклеїнову (ДНК);
- рибонуклеїнову (РНК) кислоти.

Обидва моносахариди входять до складу нуклеїнових кислот у β-фуранозній формі:



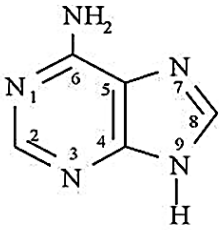
β-D-дезоксирибофураноза



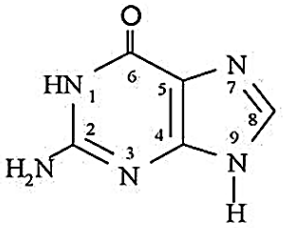
β-D-рибофураноза

Нуклеотиди складаються з **нуклеозидів** і залишків ортофосфатної кислоти. **Нуклеозиди** містять вуглевод (пентозу) і азотисту основу. Азотисті основи залежно від хімічної будови поділяють на:

- пуринові основи – аденін (А), гуанін (Г);

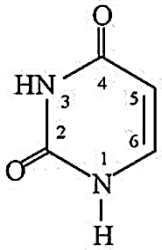


аденін,
6-амінопурин

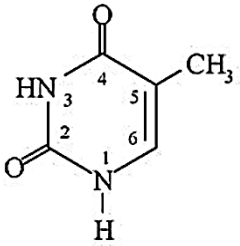


гуанін,
2-аміно-6-оксопурин

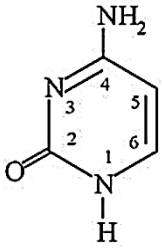
- піримідинові основи – урацил (У), тимін (Т), цитозин (Ц):



урацил
2,4-діоксопіримідин



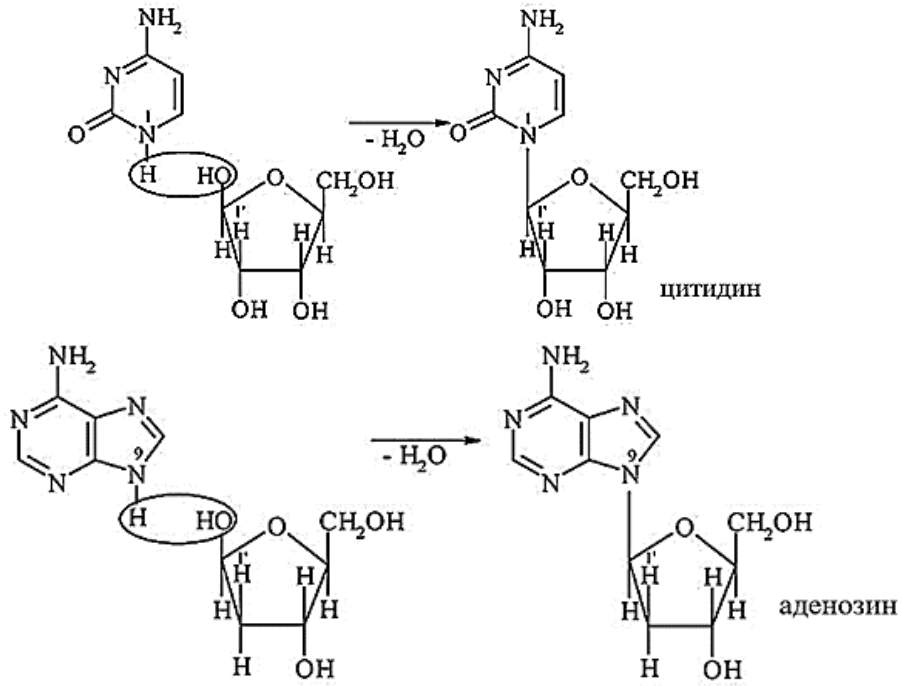
тимін
5-метилурацил
5-метил-2,4-діоксопіримідин



цитозин
4-аміно-2-оксопіримідин

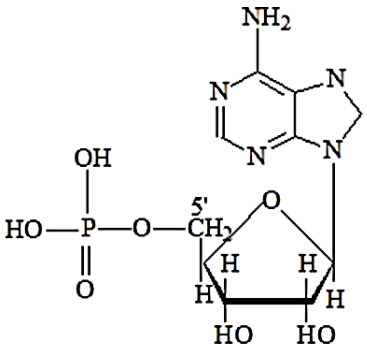
До складу **ДНК** входять: аденін, гуанін, цитозин, тимін, до складу **РНК**: аденін, гуанін, цитозин, урацил.

Нуклеозид – це сполука азотистої основи та пентози, зв'язок між якими здійснюється за участю глікозидного гідроксилу рибози або дезоксирибози і першого атома нітрогену (N_1) піримідинової основи або дев'ятого атома нітрогену (N_9) пуринової основи:

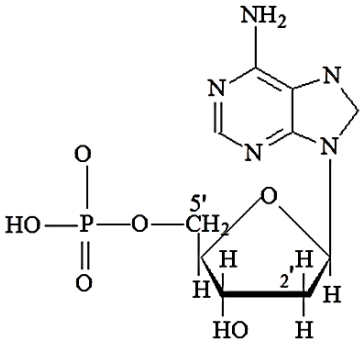


Назви нуклеозидів утворюють від тривіальних назв основ за допомогою закінчень -идин (-ідин) для піримідинових і -озин для пуринових нуклеозидів: уридин (У), тимідин (Т), цитидин (Ц), дезоксицитидин (ДЦ), аденозин (А), дезоксиаденозин (дА), гуанозин (Г), дезоксигуанозин (дГ).

Нуклеотиди – це фосфати нуклеозидів за 5'-положенням залишку моносахариду. Залежно від структури пентози розрізняють рибонуклеотиди (мономери РНК) і дезоксирибонуклеотиди (мономери ДНК):



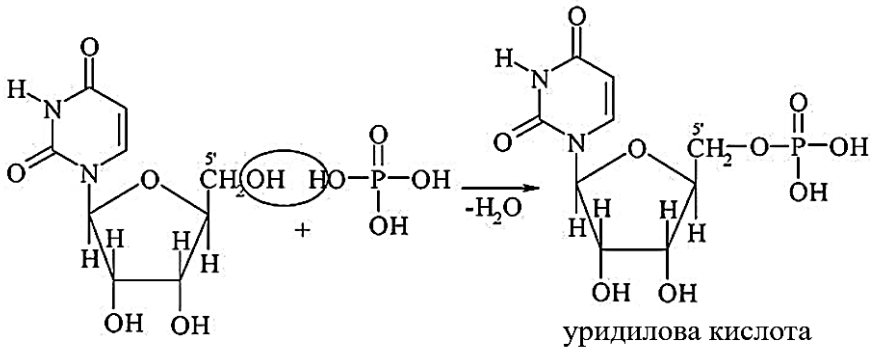
аденозин-5'-монофосфат (АМФ)



2-дезоксіаденозин-5-монофосфат (д-АМФ)

Замість монофосфат часто пишуть просто *фосфат*.

Нуклеотиди можна розглядати, з одного боку, як естери (фосфати), з іншого боку – як кислоти, оскільки містять залишок фосфатної кислоти. Тому, для нуклеотидів використовують два види назв:

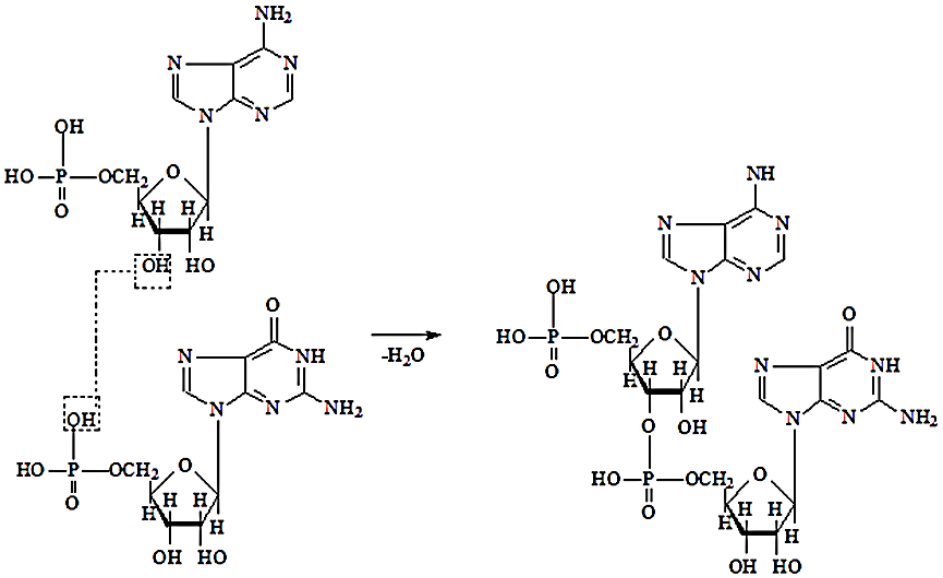


уридин

уридилова кислота
(уридин-5'-фосфат)

Утворення первинної структури НК – полінуклеотиду – відбувається внаслідок етерифікації спиртового гідроксилу при C_3' моносахариду попереднього мононуклеотиду залишком фосфатної кислоти при C_5' наступного мононуклеотиду. При цьому рибонуклеотиди утворюють РНК, дезоксирибонуклеотиди – ДНК.

Приклад утворення динуклеотиду з двох мононуклеотидів:

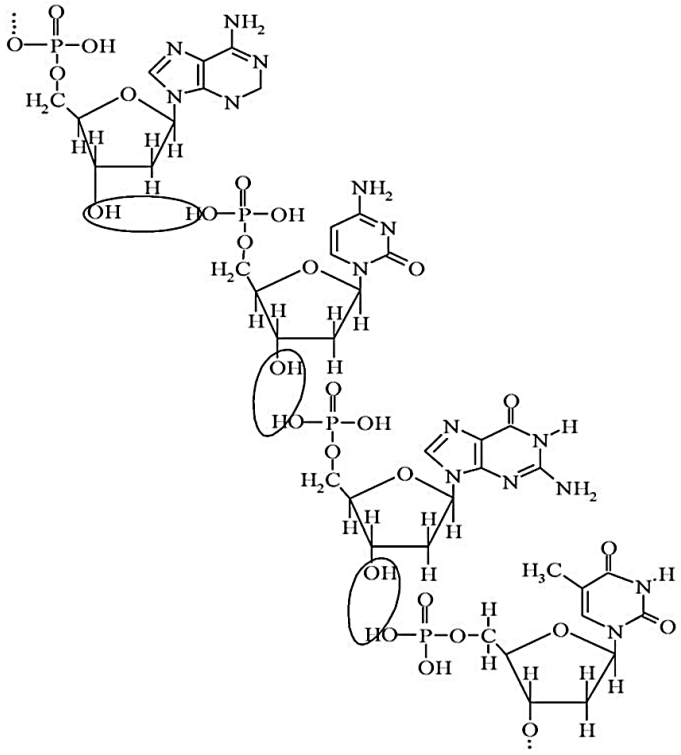


гуанозин-5-фосфат (ГМФ, гуанілова кислота)

динуклеотид

2. Дезоксирибонуклеїнова кислота (ДНК). Первинна структура ДНК. Вторинна структура ДНК: формування подвійного ланцюга. Принцип компліментарності. Функції ДНК.

Первинну структуру ділянки ланцюга **ДНК** дА-дЦ-дГ-Т можна представити так:



Принцип побудови ланцюга РНК такий же, але з двома винятками: пентозним залишком у РНК є β-D-рибофураноза і в наборі гетероциклічних основ замість *тиміну* присутній *урацил*.

Вторинна структура ДНК – просторова організація полінуклеотидних ланцюгів в її молекулі. Вторинна структура ДНК є подвійною вправозакрученою спіраллю (Дж. Уотсон і Ф. Крик), фіксованою ван-дер-ваальсовими силами, які діють уздовж спіралі, а також стабілізованою водневими зв'язками між комплементарними азотистими основами двох ниток. Діаметр спіралі становить 1,8–2,0 нм, кожен виток спіралі містить 10 пар основ. Крок спіралі дорівнює 3,4 нм. Відстань між площинами основ – 0,34 нм. Полінуклеотидні ланцюги в спіралі антипаралельні, тобто в одному ланцюгу фосфодиефірні зв'язки утворюються в напрямку 3'→5', в іншому – 5'→3'.

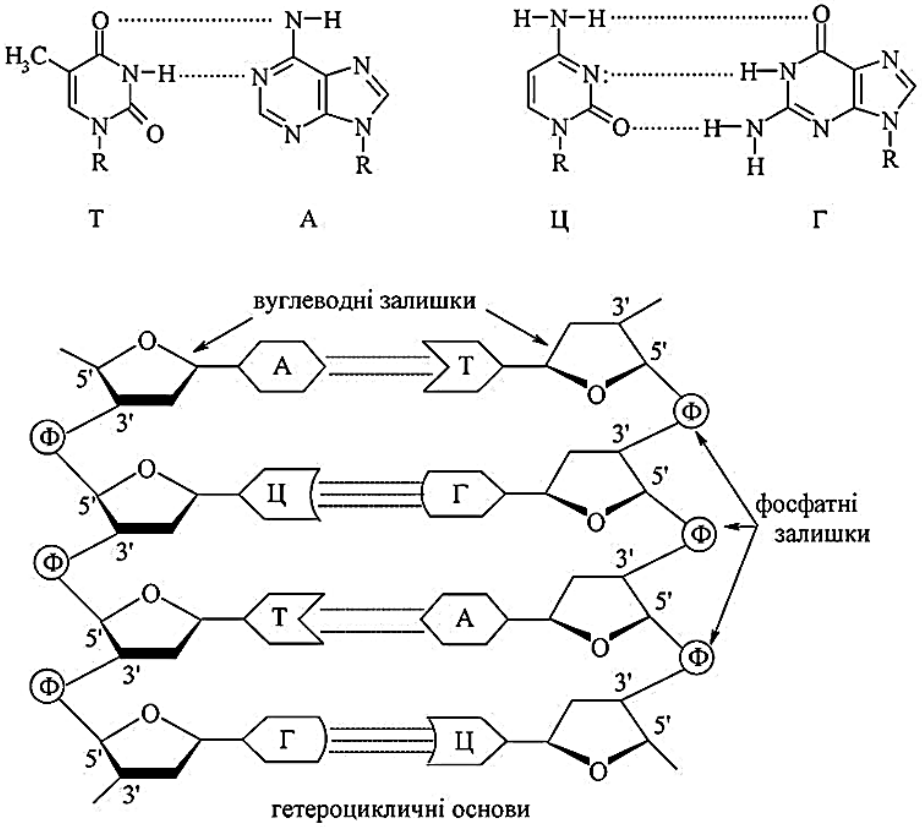


Рис. 9. Компліментарність ланцюгів у подвійній спіралі ДНК

Принцип компліментарності. Нуклеотидний склад ДНК різного походження підпорядковується закономірностям, які називаються **правилами Чаргаффа**:

1) кількість пуринових основ дорівнює кількості піримідинових основ:

$$А + Г = Ц + Т;$$

2) кількість аденіну дорівнює кількості тиміну (А = Т), кількість гуаніну дорівнює кількості цитозину (Г = Ц);

3) кількість основ, що містять аміногрупу в положенні 4 піримідинового циклу і положенні 6 пуринового циклу, дорівнює кількості основ, що містять у цих же положеннях оксогрупу, тобто А + Ц = Г + Т.

На РНК правила Чаргаффа не поширюються.

Компліментарність ланцюгів є хімічною основою найважливішої функції ДНК – зберігання і передачі спадкових ознак. Під час поділу клітин подвійна спіраль розкручується і поділяється на два ланцюги. На кожному із цих ланцюгів, як на матриці, відбувається біосинтез нової ДНК за принципом компліментарності. У результаті утворюються 2 нові однакові двоспіральні молекули ДНК, одна з яких залишається в материнській клітині, а друга

переходить у дочірню клітину. Цей процес називається **реплікацією**. Аналогічно на деспіралізованому ланцюгу ДНК у ядрі відбувається синтез молекули матричної (інформаційної) РНК, яка слугує матрицею для біосинтезу білка в цитоплазмі. Синтез мРНК є переписуванням генетичної інформації з ДНК на мРНК і називається **транскрипцією**.

Біспіральна структура ДНК не є абсолютно жорсткою, що дозволяє молекулі утворювати перегини, петлі, суперспіралі та інші форми, що необхідні для пакування величезних молекул ДНК у малому об'ємі ядра клітин або у вірусах. Тому і можна говорити про **третинну** структуру молекули ДНК, яка формується внаслідок додаткового скручування в просторі молекули, найчастіше – двоспірального. Так виникають суперспіралі, зігнуті або скручені в клубок подвійні спіралі ДНК.

3. Рибонуклеїнова кислота (РНК). Види РНК. Хімічний склад, відмінності будови РНК від ДНК.

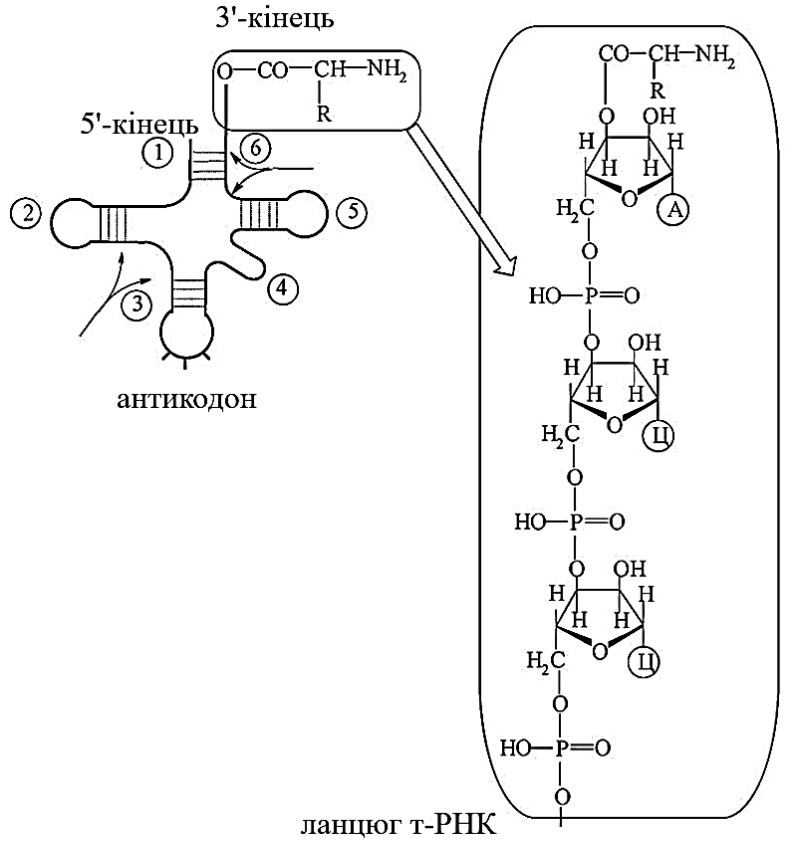
Молекула РНК, у більшості випадків, має лінійну будову, однонитчасту, де вторинна та третинна структури не регулярні. Хімічна будова РНК має свої особливості, що зумовлені її типом і видами.

Загальна роль РНК полягає в безпосередній участі в біосинтезі білка. Залежно від функцій виділяють **три види РНК**:

– транспортна РНК (тРНК);
– матрична РНК (мРНК);
– рибосомна РНК (рРНК).

Вони розрізняються за місцем розташування в клітині, складом і розмірами, а також функціями.

На частку **тРНК** припадає 10–20 % від усіх клітинних РНК. Основна роль тРНК – транспортування амінокислот до місця синтезу білка – у рибосоми. Макромолекула тРНК – єдиний ланцюг, який у просторі складається, утворюючи вторинну структуру, що отримала назву «листок конюшини». Для цієї структури характерна наявність чотирьох зон зі спареними основами та трьох петель з неспареними основами.



мРНК є матрицею для синтезу білка. Вона складається з одного ланцюга, довжина якого визначається довжиною білкової молекули, що синтезується. У полінуклеотидному ланцюгу мРНК рибонуклеотиди утворюють послідовність, яка визначається комплементарними взаємодіями з нуклеїновими основами ДНК, тобто кодону ДНК відповідає антикодон у мРНК. Антикодон у мРНК зазвичай називають **кодоном**. До мРНК, що знаходиться в рибосомі, прикріплюються своїми антикодоновими ділянками тРНК, що несуть α-амінокислоти. Між наближеними α-амінокислотами утворюється пептидний зв’язок.

Рибосомна РНК (**рРНК**) безпосередньо бере участь у синтезі білків у рибосомах. На частку рРНК доводиться до 80 % від суми клітинних РНК.

Вторинна структура РНК створюється переважно за рахунок водневих зв'язків і міжплощинних гідрофобних взаємодій пуринових і піримідинових основ. Тому, в ряді випадків, в молекулі РНК можуть бути двоспіральні (як і в молекулах ДНК) ділянки, які з’єднані між собою водневими зв'язками за принципами компліментарності (А...У, Г...Ц), особливо в складі вірусних РНК.

Для різних типів РНК вторинна й третинна структури молекул мають свої особливості, що пов'язано з їх хімічним складом і функціональним значенням.

ЛЕКЦІЯ XI

ТЕМА: ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

Мета: Сформувати уявлення про представників класу гетероциклічних сполук, їх класифікацію, засвоїти номенклатуру, способи отримання, хімічні властивості та біологічне значення.

Навчальні питання:

1. Гетероциклічні сполуки, класифікація.
2. Номенклатура гетероциклічних сполук.
3. Основні групи гетероциклічних сполук. Будова молекул, способи отримання, хімічні властивості, біологічне значення.
   3.1. П’ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом.
   3.2. П’ятичленні гетероцикли з двома гетероатомами.
   3.3. Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом.
   3.4. Шестичленні гетероцикли з атомом Оксигену.
   3.5. Шестичленні гетероцикли з двома атомами азоту.
   3.6. Конденсовані гетероциклічні сполуки.

1. Гетероциклічні сполуки, класифікація.

Гетероциклічними називають сполуки із замкнутим ланцюгом, який містить не тільки атоми Карбону але і атоми інших елементів (O, S, N) – гетероатоми.

Гетероциклічні сполуки класифікують за:

- розміром циклу (трьох-, чотирьох-, п’яти-, шести- та семичленні гетероцикли);
- природою гетероатомів (оксигено-, нітрогено-, сульфуровмісні);
- кількістю гетероатомів (з одним гетероатомом, з двома, трьома, чотирма, гетероатомами);
- насиченістю циклу (насичені, ненасичені, ароматичні).

Гетероциклічні сполуки входять до складу таких природних речовин, як хлорофіл, гемоглобін, вітаміни, алкалоїди, нуклеїнові кислоти, ферменти та ін. Гетероциклічні сполуки мають високу біологічну активність, тому більше половини всіх лікарських речовин та біологічно активних речовин містять у своїй структурі гетероциклічні фрагменти.

2. Номенклатура гетероциклічних сполук.

Для гетероциклічних сполук застосовують тривіальні та систематичні назви. При складанні систематичних назв гетероциклів за правилами ІЮПАК враховується природа та кількість гетероатомів, а також розмір циклу та ступінь його насиченості. При цьому природу гетероатому визначають у префіксі, розмір циклу – в корені, а ступінь насиченості – у суфіксі назви.

Для позначання гетероатомів O, S і N використовують префікси:

– *окса-* (O);
– *тіа-* (S);
– *аза-* (N).

Перед голосною букву «а» опускають.

Розмір циклу позначають коренями:

– *-ир або -ір* (трьох-);
– *-ет-* або *-єт* (чотирьох-);
– *-ол-* (п’яти-);
– *-ин* або *-ін* (шести-);
– *-еп-* (семичленний).

Ступінь насиченості позначають суфіксами:

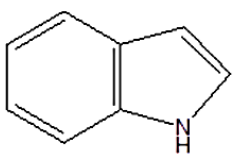
– *-идин* або *-ідин* (насичений цикл з атомом Нітрогену);
– *-ан* (насичений цикл без атома Нітрогену);
– *-ин* або *-ін* (ненасичений цикл).

У назві гетероциклів з максимально можливою кількістю подвійних зв’язків у циклі суфікс не вказують.

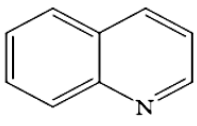
Кількість гетероатомів одного елементу вказується в назві множними префіксами *ди-* або *ді-*, *три-*, *тетра-* і т. ін.

Якщо гетероцикл містить декілька різних гетероатомів, то називають їх у певній послідовності: *окса-*, *тіа-*, *аза-* тощо.

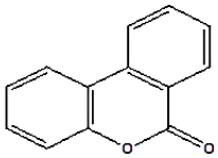
Конденсовані цикли мають спеціальні назви, але їх можна назвати за циклами, з яких побудовані ці молекули: перед назвою гетероциклу ставлять префікси бензо- нафто- і т. ін., які відповідають другому не гетероциклічному ядру:



бензопірол
(індол)



бензопіридин
(хінолін)

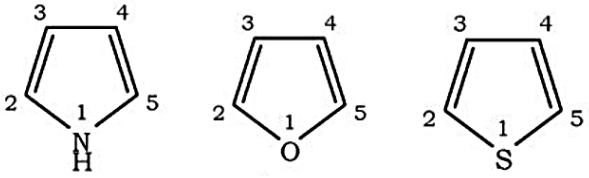


бензокумарин

3. Основні групи гетероциклічних сполук. Будова молекул, способи отримання, хімічні властивості, біологічне значення.

3.1. П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом.

До цієї групи сполук належать:

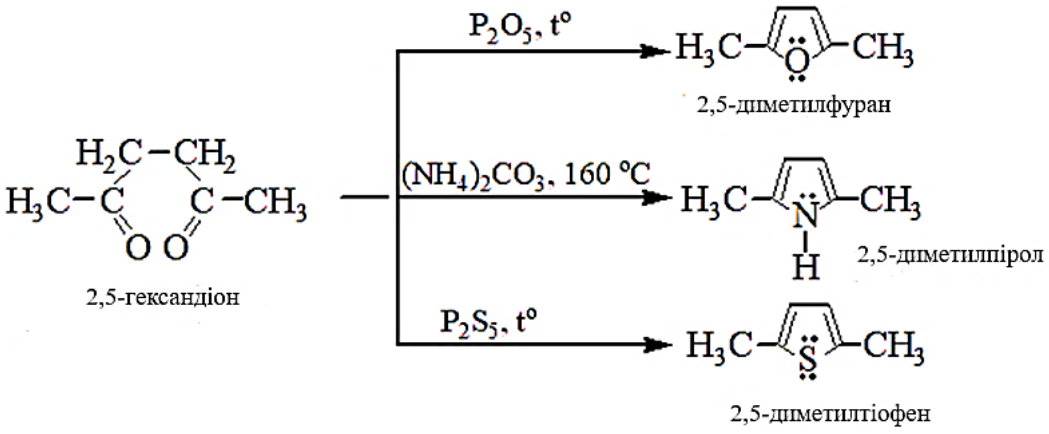


пірол фуран тіофен

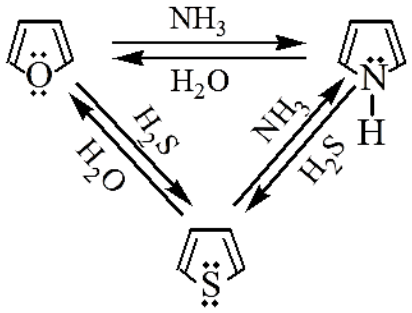
В молекулах даних сполук, в результаті спряження π-електронів подвійних зв'язків з електронною парою гетероатома, утворюється спільна електронна хмара із 6 р-електронів, тому вони нагадують бензен, це й обумовлює їх хімічні властивості.

Способи отримання:

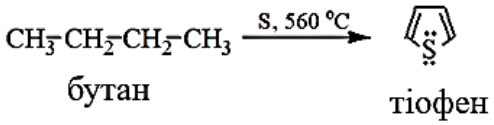
– Циклізація γ-дикарбонільних сполук:

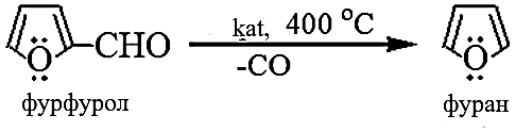


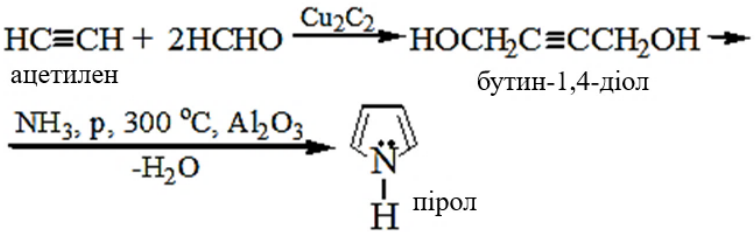
– Взаємні каталітичні перетворення (Al_2O_3, t = 400–450 °C):



– Специфічні методи отримання:

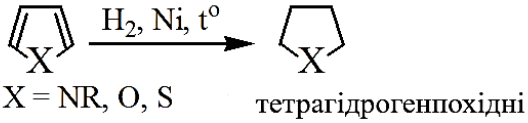






Хімічні властивості.

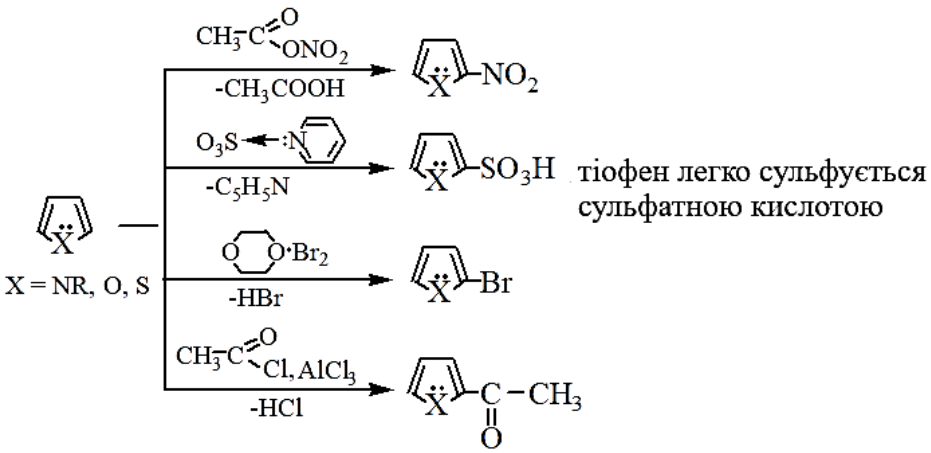
- Реакція гідрування:



Тіофен гідрується важко.

- Взаємодія з електрофільними реагентами.

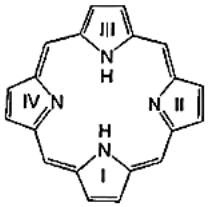
Активність гетероциклів в реакціях електрофільного заміщення змінюється: пірол > фуран > тіофен. В залежності від типу гетероциклу, електрофільного агенту та умов реакції відбувається електрофільне заміщення або приєднання з утворенням різних продуктів реакції:



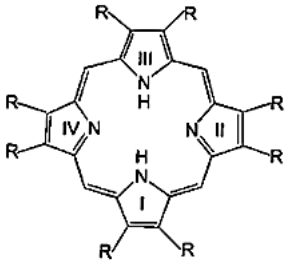
Біологічне значення.

Сполуки групи піролу: пірол, пролін, оксипролін, порфін, хлорофіл, гемоглобін.

Біологічно важливими похідними піролу є тетрапірольні сполуки – похідні ароматичного макроциклу **порфіну**, молекула якого побудована з піролінового(I), пірольного(III) та двох ізопірольних(II, IV) ядер, з'єднаних між собою групами =CH-. Похідні піролу – **порфірини** в комплексі з атомами заліза, міді або магнію – **металопорфірини** – є компонентами (простетичними групами) складних білків, що беруть участь у транспорті кисню та каталізі багатьох окисно-відновних реакцій в живих організмах.

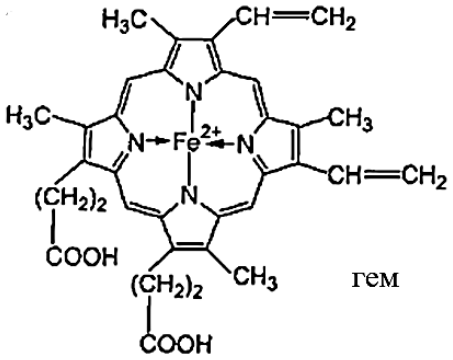


порфін



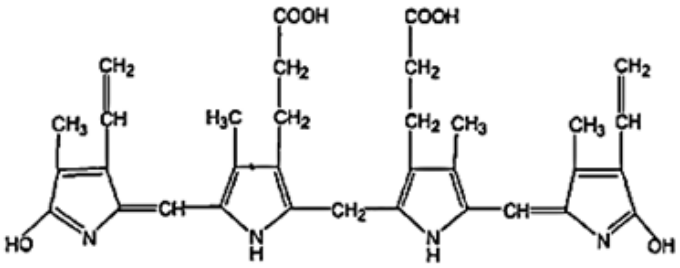
порфірин

Представником білків, що містять у своєму складі металопорфірини, є кисень транспортуючий білок еритроцитів **гемоглобін.** Порфіриновою структурою в цьому білку є протопорфірин III, що в комплексі з іоном заліза Fe(II) утворює **гем** – простетичну групу гемоглобіну. Гем є пігментом червоного кольору, що надає відповідного забарвлення еритроцитам.



гем

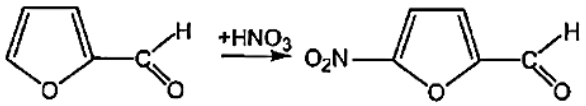
Тривалість життя зрілих еритроцитів людини складає 100–120 діб, після чого відбувається руйнування еритроцитів та окислювальний катаболізм гемоглобіну. Розщеплення гему призводить до утворення лінійних тетрапірольних структур, головна з яких – пігмент **білірубін** – видаляється з жовчю в кишечник.



жовчний пігмент білірубін

Сполуки групи фурану: фуран, фурфурол.

Фуран та його гомологи містяться в деревному дьогті. Важливою похідною фурану є **фурфурол** (фуран-2-карбальдегід). **Фурфурол** є маслянистою рідиною із запахом свіжовипеченого житнього хліба (в якому він міститься). Продукт нітрування фурфуролу в 5-му положенні – **5-нітрофурфурол –** при взаємодії з амінами утворює заміщені іміни, які є вихідною сировиною для синтезу важливого класу лікарських засобів з протимікробною (бактерицидною) активністю:

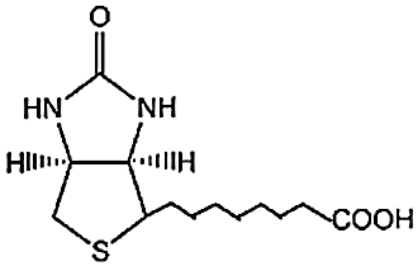


фурфурол 5-нітрофурфурол

Фурфурол також використовується для отримання фумарової кислоти.

Сполуки групи тіофену: тіофен, тіофенальдєгід.

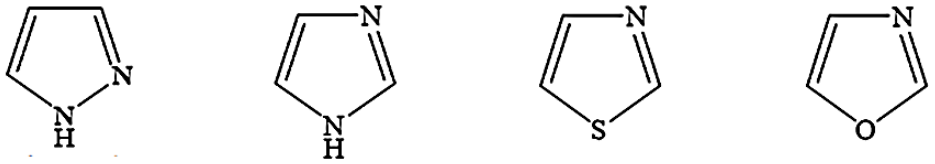
Тіофен разом з гідрованим імідазолом є структурною основою вітаміну Н (біотину). Біотин за біохімічним механізмом дії належить до коферментних вітамінів, бере участь в реакціях карбоксилювання біомолекул при синтезі жирних кислот, пуринових нуклеотидів тощо. Нестача біотину призводить до уповільнення росту, випадання волосся. Похідні тіофену оказують антигістамінну дію (попереджують розвиток анафілактичного шоку) та протизапальну дію.



біотин

3.2. П'ятичленні гетероцикли з двома гетероатомами.

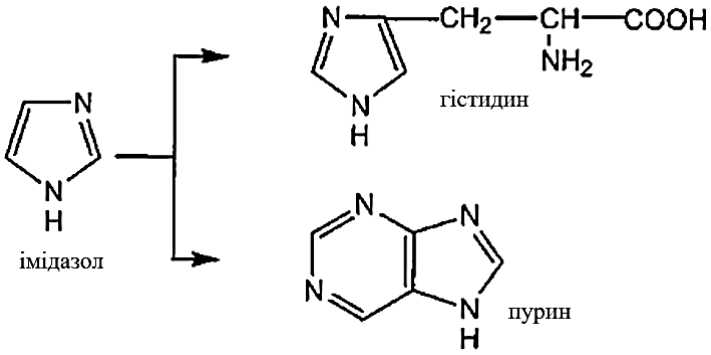
Відомі під загальною назвою **азоли** (перший гетероатом – N), їх розрізняють за природою другого гетероатому: **оксазол, тіазол, піразол, імідазол**.



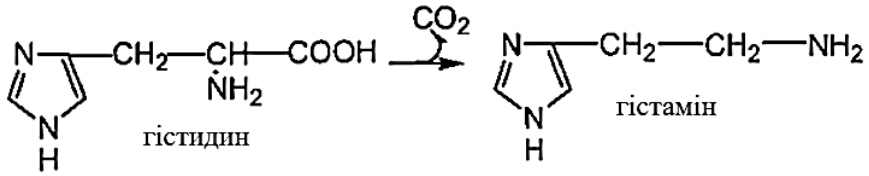
піразол імідазол тіазол оксазол

Піразол (1,2-діазол) – синтетична сполука, яку не виявлено в живій природі. Піразол широко використовується у фармацевтичному синтезі. Практично важливими хімічними властивостями піразолу є здатність до реакцій електрофільного заміщення.

Імідазол (1,3-діазол). Структура імідазолу входить до складу багатьох біомолекул. Серед хімічних властивостей імідазолу в біохімічних системах найбільший інтерес становлять його кислотно-основні властивості. Похідними імідазолу, що мають важливе біологічне значення, є протеїногенна амінокислота **гістидин** [α-аміно-ß-(імідазоліл-4)пропіонова кислота] та конденсований гетероцикл – азотиста основа **пурин**, що входить до складу багатьох вільних нуклеотидів та нуклеотидів, як мономерів нуклеїнових кислот:



Продуктом декарбоксилювання гістидину є **гістамін** − фізіологічно активна сполука (біогенний амін гормональної дії). Гістамін має властивості тканинного гормону, що розширює кровоносні судини; його концентрація в міжклітинних просторах різко зростає в умовах розвитку запальних процесів, алергічних станах. Гістамін бере також участь в регуляції секреції хлоридної кислоти в шлунку та виконує функцію нейромедіатора в гістамінергічних структурах центральної нервової системи.



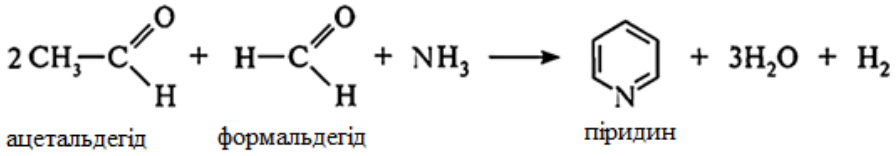
3.3. Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом.

Представниками даного підкласу гетероциклів є сполуки, що містять атом Нітрогену – ***піридин*** та Оксигену – ***пірани***. В природних системах містяться також конденсовані гетероциклічні системи, що складаються з ядра піридину та сполученого з ним одного або двох бензенових кілець – хінолін, ізохінолін, акридин.

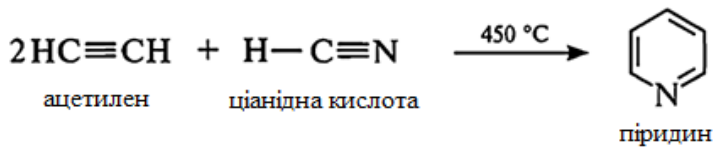
Шестичленні гетероцикли з атомом Нітрогену. Основним представником шестичленних гетероциклів з одним атомом Нітрогену є **піридин** із властивостями основи та нуклеофілу.

Способи отримання піридину:

- Конденсацією ацетальдегіду і формальдегіду з амоніаком:



- Взаємодія ацетилену з ціанідною кислотою:



Хімічні властивості. Піридин вступає в реакції:

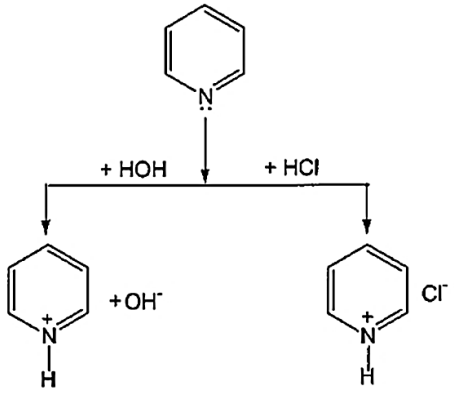
а) приєднання;

б) заміщення;

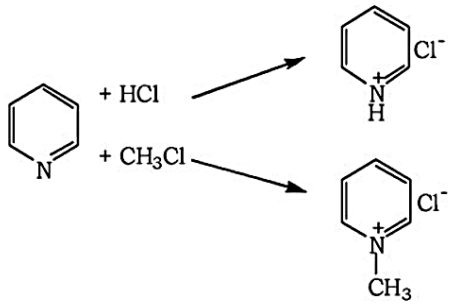
в) розкриття циклу;

г) як третинний амін (наприклад, приєднує галогеналкіл).

Як **основа** піридин зв’язує вільний протон, що лежить в основі його взаємодії з водою (зумовлюючи слаболужний характер розчинів) та сильними кислотами (утворюючи піридинієві солі):

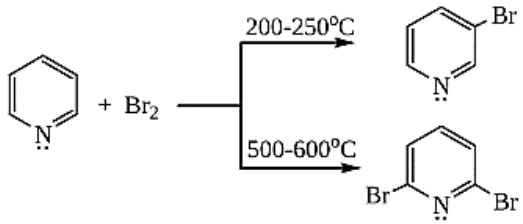


Як **нуклеофіл** піридин атакує електрофільні центри в молекулах алкілгалогенідів з утворенням солей алкілпіридинію:

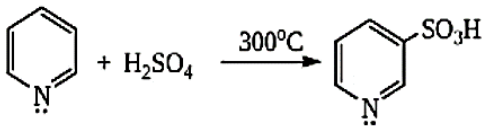


Електрофільне заміщення в піридині відбувається лише за β-положенням:

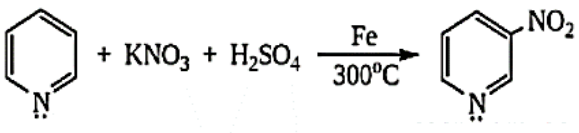
- Бромування. Реакція протікає в жорстких умовах:



- Сульфування:

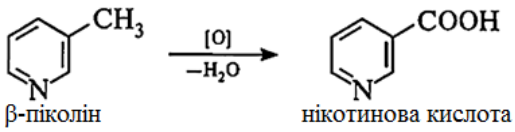


- Нітрування:



- Окиснення:

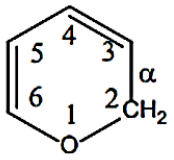
Піридинове кільце стійке до дії окисників. Алкілпіридини, подібно до алкілбензенів, окислюються досить легко, утворюючи піридинкарбонові кислоти:



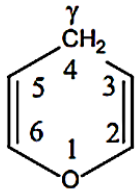
β-піколін нікотинова кислота

3.4. Шестичленні гетероцикли з атомом Оксигену.

Шестичленними гетероциклами з атомами Оксигену є α- та γ-пірани, які існують переважно у формі похідних. Важливими похідними цих гетероциклів є оксипохідні, які входять до складу багатьох природних сполук, - α- і γ-пірони:

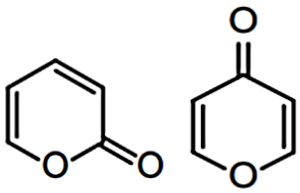


α-піран



γ-піран

У α- і γ-піранів відсутня замкнена кон'югована система, через що ці речовини не є ароматичними і характеризуються низькою стабільністю. α-Піран у вільному вигляді не знайдено, а γ-піран виділено у вигляді індивідуальної сполуки, яка легко розкладається на повітрі, оскільки є досить нестійкою. Оксопохідними піранів є α-пірон (2Н-пірон) та γ-пірон (4Н-пірон).



α-пірон γ-пірон

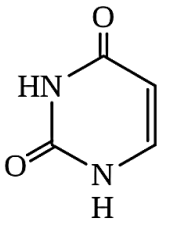
Повністю ненасичене гетероциклічне кільце 2Н-пірона інколи зустрічається в боковому ланцюзі деяких природних стероїдів та має запах свіжоскошеного сіна. Пірони здатні вступати як у реакції, характерні для кон'югованих дієнів, так і в реакції, властиві аренам.

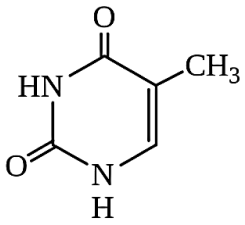
3.5. Шестичленні гетероцикли з двома атомами Нітрогену.

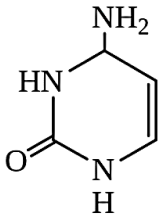
До шестичленних гетероциклів з двома гетероатомами Нітрогену (**діазинів)** належать **піридазин**, **піримідин** та **піразин.** Найбільш поширеними в біохімічних системах є молекули піримідину та його похідних.

Піримідин – найважливіший представник із класу діазинів. Його похідні входять до складу нуклеїнових кислот, які беруть участь у процесах синтезу

білка в організмі (програмують цей синтез) і відповідають, таким чином, за передачу спадкових ознак. Похідними піримідину, що присутні в живих організмах, є переважно гідрокси- та амінопіримідини, які входять до складу нуклеотидів нуклеїнових кислот ДНК та РНК, вітамінів та коферментів. Компонентами нуклеотидів є амінопохідні, що мають назву **піримідинових основ***:* урацил (2,4-дигідроксипіримідин), тимін (2,4-дигідрокси-5-метил піримідин), 2-гідрокси-4-амінопіримідин (цитозин):

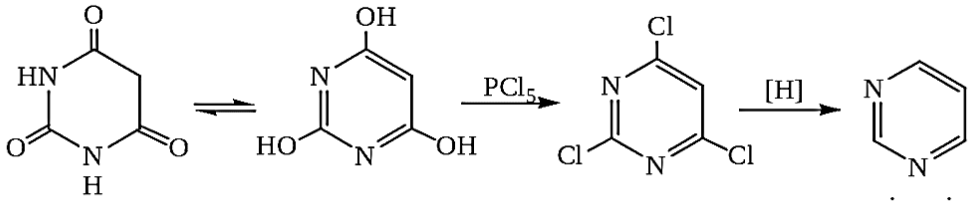

урацил


тимін


цитозин

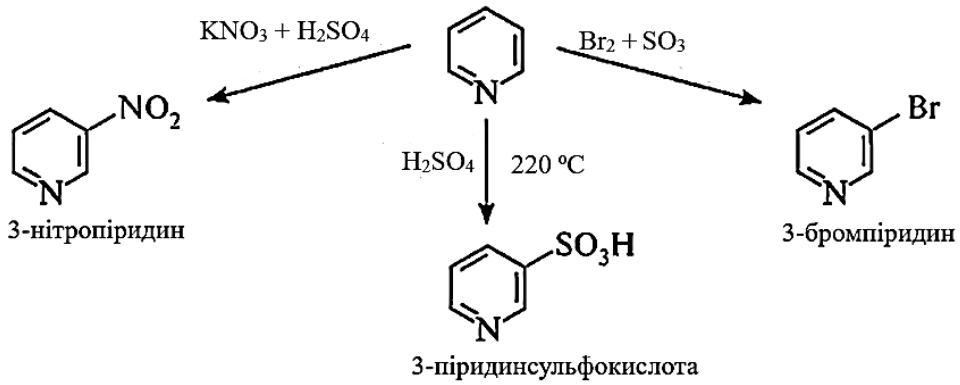
Способи отримання піримідину:

- Добування з кам'яновугільної смоли.
- З барбітурової кислоти.

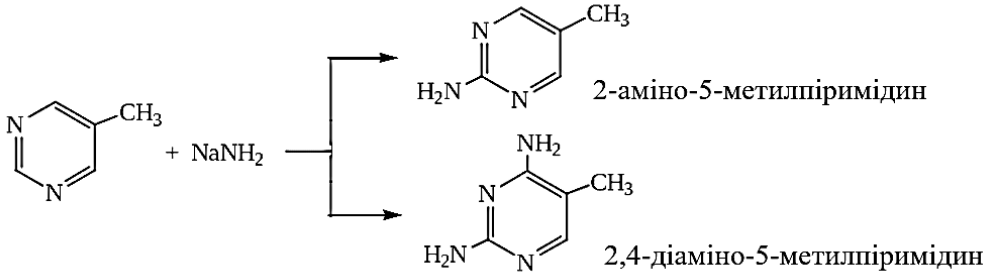

барбітурова кислота

піримідин

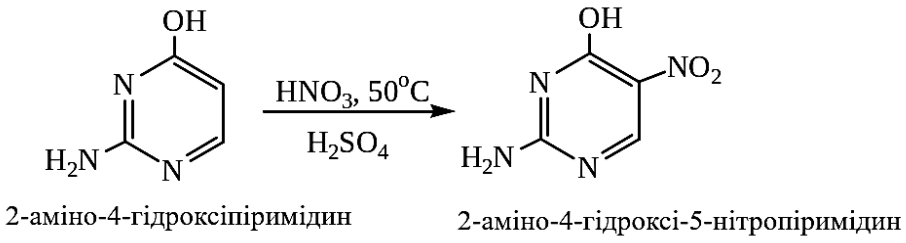
Хімічні властивості діазинів визначаються належністю їх молекул до спряжених ароматичних систем, що містять два атоми Нітрогену піридинового типу. Наявність двох неподілених пар р-електронів на кожному з електронегативних N-атомів супроводжується зменшенням електронної густини на атомах Карбону діазину. Це, у свою чергу, призводить до значного послаблення здатності діазинів вступати в реакції електрофільного заміщення і, навпаки, полегшує реакції нуклеофільного заміщення. Крім того, наявність двох атомів Нітрогену піридинового типу послаблює основні властивості цих сполук порівняно з піридином – незважаючи на наявність двох центрів основності, діазини реагують тільки з одним еквівалентом кислоти з утворенням солей, наприклад:



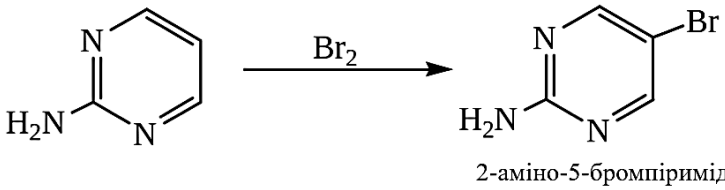
Нуклеофільне заміщення відбувається легко. Найкраще реакція йде за наявності заступника в піримідиновому кільці:



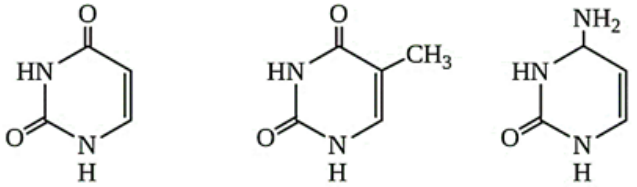
Електрофільне заміщення в піримідині відбувається тільки за наявності сильного електронодонорного замісника в кільці (–OH, $–NH_2$):



Галогенування:



При гідролізі нуклеїнових кислот утворюються похідні піримідину:

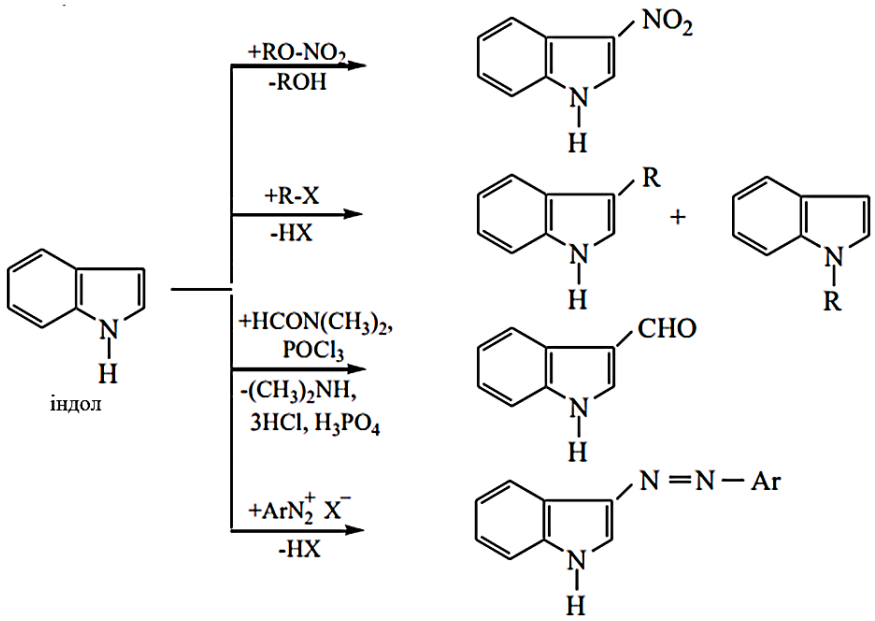


3.6. Конденсовані гетероциклічні сполуки.

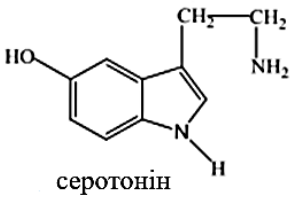
Конденсовані системи гетероциклів, найважливішим з яких є пурин, є структурною основою багатьох природних сполук.

Індол. Вперше отриманий А. Беєром (1886 р.), знайдений у кам'яновугільній смолі, безкольорова кристалічна речовина, індол та його похідні мають високу фізіологічну активність. Індол і скатол (3-метиліндол) – утворюються при гнитті білків. Вони обумовлюють характерний запах фекалій. Чистий індол у великих розбавленнях має квітковий запах. Він міститься в квітках жасмину і апельсину. З кислот ряду індолу важливе значення має триптофан – незамінна амінокислота, є у складі більшості білків. Із нього утворюються всі похідні індолу при гнитті білків.

За своєю будовою і властивостями індол нагадує нафтален. В індолі реакційним центром є атом Карбону в положенні 3, що зумовлено впливом бензенового кільця. За атомом Гідрогену, який належить даному атому Карбону, відбуваються реакції нітрування, алкілування, формілювання, азосполучення та інші.

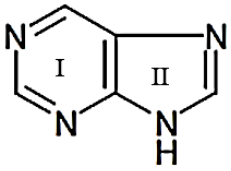


До похідних індолу належить серотонін (5-оксіприптамін) – конденсована гетероциклічна сполука, яка відіграє важливу роль в обміні речовин в живих організмах, регулюючи передачу імпульсу в нервових тканинах і кров'яний тиск:



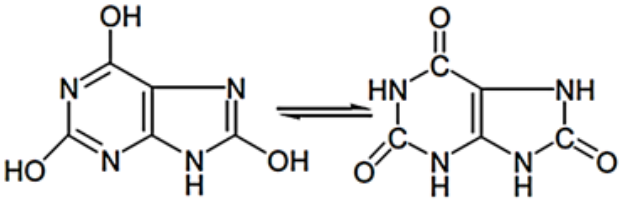
серотонін

Представником конденсованих гетероциклів є **пурин** та його похідні. Пурин являє собою гетероциклічну систему, що містить два конденсованих гетероцикли: цикл піримідину(I) і цикл імідазолу(II):



пурин

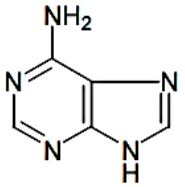
Сам пурин у природних продуктах не зустрічається. Похідні пурину – пуринові основи – поряд з піримідиновими основами входять до складу нуклеїнових кислот і складних білків (нуклеопротеїдів). Похідні пурину належать до алкалоїдів групи пурину. Найважливішою похідною пурину є сечова кислота (2,6,8-триоксипурин):



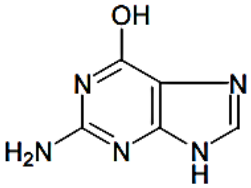
сечова кислота

Солі сечової кислоти (урати) відкладаються при неправильній роботі організму в суглобах і у вигляді ниркових каменів. Сечова кислота виділяється з сечею людини й тварин, як кінцевий продукт білкового обміну. У великій кількості міститься в екскрементах птахів і плазунів (в екскрементах змій міститься до 90 %).

Окси- і амінопохідні пурину – аденін і гуанін – входять до складу нуклеїнових кислот:



аденін



гуанін

ЛЕКЦІЯ XII

ТЕМА: АЛКАЛОЇДИ

Мета: Сформувати уявлення про представників класу алкалоїдів, їх класифікацію, засвоїти номенклатуру, способи отримання, хімічні властивості та біологічне значення.

Навчальні питання:

1. Алкалоїди, розповсюдження в природі, методи виділення з рослин.
2. Класифікація алкалоїдів.
3. Представники основних класів алкалоїдів, знаходження в природі, біологічне значення.

1. Алкалоїди, розповсюдження в природі, методи виділення з рослин.

Алкалоїдами називають групу нітрогеновмісних органічних сполук, переважно рослинного походження, які виявляють основні властивості та високу біологічну активність**.** За хімічною будовою більшість алкалоїдів є гетероциклічними сполуками.

Алкалоїди широко розповсюджені в рослинному світі. Особливо багаті алкалоїдами рослини родини макових *(Papaveraceae)*, жовтецевих *(Ranunculaceae)*, бобових *(Fabaceae)* та т. ін. Як правило, в рослинах міститься суміш декількох алкалоїдів, що мають подібну структуру. Так, з опію виділено 22 алкалоїди, з кори хінного дерева – 24, з листя тютюну – 10. Більшість алкалоїдів виявляють сильну біологічну дію: у великих дозах вони часто є отрутами, а в малих дозах – застосовуються як лікарські засоби. В рослинах алкалоїди знаходяться, зазвичай, у вигляді солей з органічними кислотами – оксалатною, яблучною, винною, лимонною тощо.

За фізичними властивостями алкалоїди є здебільшого безбарвні кристалічні речовини, гіркі на смак, практично не розчинні у воді, але добре розчинні в органічних розчинниках – хлороформі, діетиловому етері та бензені. Солі алкалоїдів, навпаки, добре розчинні у воді та нерозчинні в органічних розчинниках. Дотепер виділено понад п`ять тисяч алкалоїдів.

Методи виділення з рослин.

Виділення алкалоїдів з рослин основане на здатності їх солей добре розчинятися у воді, а алкалоїдів-основ – в органічних розчинниках.

Існує два основні методи виділення алкалоїдів:

- екстракція у вигляді солей;
- екстракція у вигляді основ.

При екстракції у вигляді солей рослинну сировину, що містить алкалоїди, обробляють водою або етиловим спиртом, підкисленим винною кислотою. Всі алкалоїди при цьому переходять у розчин у вигляді солей винної кислоти. Для очищення від супутних речовин до витяжки додають луг і основи алкалоїдів, які утворилися, видобувають розчинниками. Операцію очистки (обробка кислотою, а потім лугом) повторюють декілька разів. Після цього розчинники видаляють, а залишок, що містить суму алкалоїдів, розділяють на індивідуальні сполуки.

При екстракції у вигляді основ рослинний матеріал обробляють розчином лугу (розчин амоніаку, гідрокарбонату або карбонату натрію). Далі проводять очистку переведенням алкалоїдів у солі, а потім в основи, повторюючи цей процес декілька разів.

2. Класифікація алкалоїдів.

Перша класифікація алкалоїдів, коли хімічна структура багатьох алкалоїдів ще не була встановлена, базувалась на ботанічних ознаках, згідно з якими в одну групу об`єднували алкалоїди, які було виділено з рослин певного роду, наприклад, алкалоїди родин макових, маренових, пасльонових і та ін.

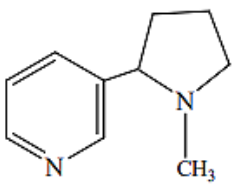
За основу сучасної **хімічної класифікації** взято природу гетероциклу, що входить до структури алкалоїду. Згідно з цією класифікацією, алкалоїди поділяються на такі основні групи:

- похідні піридину та піперидину;
- хіноліну;
- ізохіноліну;
- індолу;
- тропану;
- пурину.

3. Представники основних класів алкалоїдів, знаходження в природі, біологічне значення.

Алкалоїди групи піридину та піперидину

Нікотин. Алкалоїд нікотин [3-[2'-(N-метилпіролідил)]піридин] міститься в листі тютюну (*Nicotiana tabacum)* у вигляді солей лимонної та яблучної кислоти. Його молекула складається з піридинового та N-метилпіролідинового циклів, які зв`язані між собою простим зв`язком.

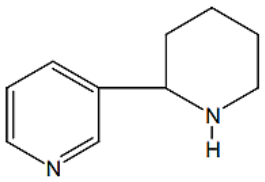


Нікотин – безбарвна маслянista рідина, що змішується з водою. Нікотин має у своєму складі асиметричний атом Карбону ($C^{2'}$), тому він виявляє оптичну активність. Водні

розчини нікотину обертають площину поляризації ліворуч. Нікотин дуже отруйний, смертельна доза для людини становить близько 40 мг.

Нікотин легко окислюється до нікотинової кислоти, яка вже є не отрутою, а вітаміном. Але для такого окиснення в організмі людини немає таких ферментів. Тому, навіть завзяті курці можуть страждати від браку цього вітаміну. Нікотин діє на нікотинові ацетилхолінові рецептори. У низьких концентраціях він збільшує активність цих рецепторів, що призводить до збільшення кількості стимулюючого гормону адреналіну. Нікотин у вигляді солі (нікотин сульфат) використовується в сільському господарстві для боротьби зі шкідниками сільськогосподарських культур.

Алкалоїд **анабазин** [ß-(α'-піперидил)піридин] міститься в ожині безлистий (*Anabasis aphylla*), яка зростає в Середній Азії. Молекула анабазину складається зі з'єднаних простим зв`язком піридинового та піперидинового циклів.

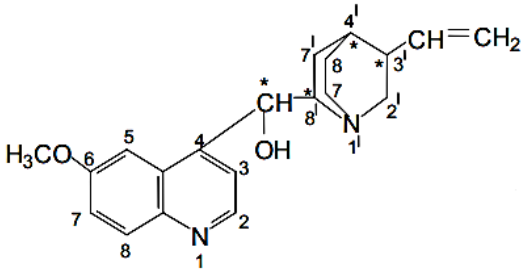


Аналогічно нікотину, анабазин дуже отруйний, виявляє високу інсектицидну дію. У вигляді хлороводневої солі анабазин застосовується в медицині, як засіб проти куріння. Вважають, що даний ефект оснований на конкурентній взаємодії з нікотином в області специфічних рецепторів.

Сума сульфатів алкалоїдів, виділених з ожини безлистої, в суміші з господарським милом використовується в сільському господарстві для боротьби зі шкідниками рослин. У ветеринарній практиці анабазин застосовують для боротьби з вошивістю тварин, лікування стригучого лишаю, корости тощо. В малих дозах анабазин збуджує центральну нервову систему, підвищує кров'яний тиск, збуджує ганглії вегетативної нервової системи. У великих дозах анабазин має пригнічувальну і паралізуючу дію на ганглії вегетативної нервової системи. В організм проникає через органи дихання, а також через непошкоджену шкіру й викликає тяжкі отруєння.

Алкалоїди групи хіноліну.

До алкалоїдів хінолінового ряду належить група алкалоїдів, які виділено з кори хінного дерева. Найважливішим серед них є **хінін**4-(3′-етеніл-8′-інуклідилгідроксиметил)-6-метоксихінолін. За фізичними властивостями він є кристалічною речовиною з температурою плавлення 177 °С, важко розчинну в воді, легко розчинну в спирті та етері, оптично активну (обертає площину поляризації вліво). Володіє слабкими основними властивостями та надзвичайно гірким смаком.



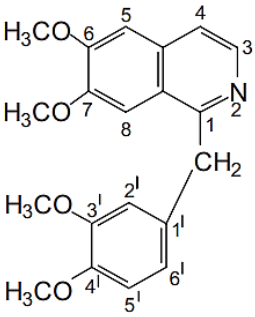
В основі структури молекули хініну лежить ядро хіноліну, яке зв`язане через вторинну спиртову групу з хінуклідиновим ядром. Хінін є двокислотною основою і, тому, утворює з мінеральними кислотами два види солей. З одним еквівалентом кислоти солеутворення відбувається за участю одного атома нітрогену хінуклідинового ядра. З двома еквівалентами мінеральної кислоти хінін утворює солі за участю обох атомів нітрогену.

Хінін – специфічним засобом для лікування малярії. Фармакопейними препаратами є хініну гідрохлорид, хініну дигідрохлорид та хініну сульфат.

Алкалоїди групи ізохіноліну та фенантренізохіноліну.

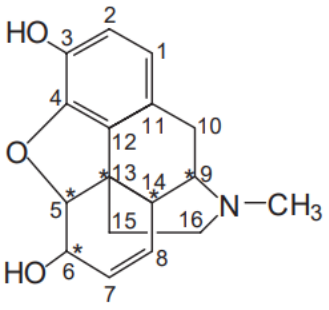
Важливе значення з цієї групи сполук мають алкалоїди: **папаверин, морфін і кодеїн**, які широко застосовуються як лікарські засоби. Основним джерелом добування зазначених алкалоїдів є опій – загуслий молочний сік недостиглих головок маку (*Papaver somniferum*).

Папаверин. Вперше папаверин 1-(3,4-Диметоксибензил)-6,7-диметоксиізохіноліну гідрохлорид було виділено в 1884 році з опію, а в 1910 році отримано синтетично.



Папаверин безбарвна кристалічна речовина з температурою плавлення 147 °С, нерозчинна у воді, розчинна в гарячому етанолі та хлороформі. У вигляді хлороводневої солі папаверин застосовується в медицині як спазмолітичний та судинорозширюючий засіб.

Алкалоїд **морфін** (3,6-дигідрокси-N-метил-4,5-епоксиморфінен-7) вперше виділено з опію в 1804 році французьким фармацевтом А. Сегеном. Встановлення структури морфіну виявилось складною задачею і тільки в 1925 році англійським хіміком Р. Робінсоном було визначено будову його молекули.



За хімічною структурою морфін є похідним фенантренізохіноліну. Частково гідровані ядра фенантрену та ізохіноліну з'єднані в молекулі морфіну таким чином, що один шестичленний карбоновий цикл є спільним і для фенантренового, і для ізохінолінового циклів. Молекула морфіну містить дві гідроксильні групи, які виявляють різні властивості (одна є фенольною**,** тому що з'єднана з бензеновим кільцем, інша – вторинною спиртовою.

Морфін – безбарвна кристалічна речовина з температурою плавлення 254 °С, малорозчинна у воді, етанолі, діетиловому етері, хлороформі, бензені; оптично активна (обертає площину поляризації вліво).

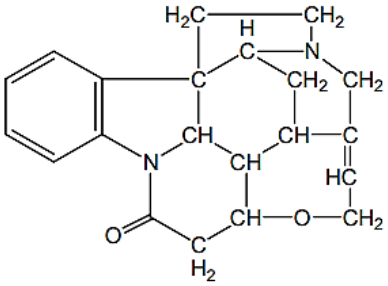
На відміну від більшості алкалоїдів, морфін виявляє не тільки основні, але і слабкі кислотні властивості.

В невеликих дозах, у вигляді хлороводневої солі, морфін застосовується в медицині як знеболювальний та снодійний засіб. У великих дозах морфін – сильна отрута. Недоліком морфіну, як медичного препарату, є так званий «морфінізм» – поява нестримної звички до морфіну, яка призводить до хронічного отруєння організму (наркоманії). Ця властивість морфіну в ряді випадків обмежує його використання. Диацетильне похідне морфіну – **героїн** є наркотиком.

Алкалоїди групи індолу.

Конденсована система індолу входить до складу багатьох алкалоїдів, котрі мають, як правило, складну будову. Більшість алкалоїдів групи індолу містить два атоми нітрогену, один з яких входить в індольне ядро, а другий знаходиться на відстані двох карбон-карбонових зв`язків від ß-положення індольного циклу. Найбільшу практичну цінність з представників цієї групи алкалоїдів є **резерпін** і **стрихнін.**

Алкалоїд **стрихнін** міститься в насінні тропічної рослини *Strychnos nux vomica* (блювотний горіх). Він є складною конденсованою багатоядерною сполукою, молекула якого має сім кілець.



З двох атомів нітрогену в молекулі стрихніну основні властивості виявляє лише один, за його участю стрихнін утворює солі з кислотами. Другій атом нітрогену входить до складу лактамного кільця, яке під дією розчинів лугів розмикається. Через наявність у структурі стрихніну подвійного зв`язку – (С=С) він здатний вступати в звичайні реакції ненасичених сполук (гідрогенізації, знебарвлення бромної води та перманганату калію). Стрихніні є дуже отруйною речовиною. В малих дозах від діє збудливо на центральну нервову систему, тонізує скелетну мускулатуру, м`яз серця, у великих дозах викликає судороги. У вигляді солі з нітратною кислотою застосовується як тонізуючий засіб. Також, стрихнін використовується при зниженому обміні речовин, гіпотонії, послабленні серцевої діяльності, парезах, паралічах тощо.

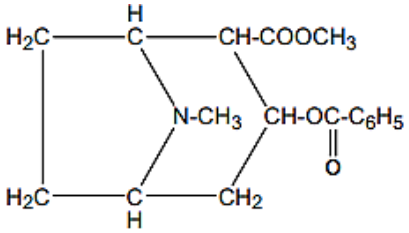
Алкалоїди групи тропану.

Алкалоїди тропанового ряду містяться в рослинах сімейства пасльонових (беладона, дурман, блекота й ін.). В основі структури алкалоїдів цієї групи

лежить біциклічна система **тропану**, що складається з піролідинового та піперидинового кілець, які мають спільний атом нітрогену.

Алкалоїди групи тропану є похідними аміноспиртів – **тропіну** та **скопіну,** а також гідроксикислоти – **екгоніну.** Найважливіші представники тропанових алкалоїдів – **атропін, скополамін, кокаїн.**

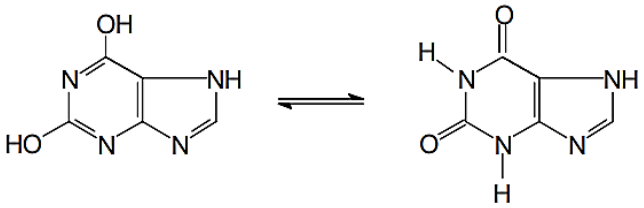
Алкалоїд **кокаїн** (метиловий естер бензоїлекгоніну) міститься в листі чагарника кока (*Erythroxylon coca*), що зростає в Південній Америці. За



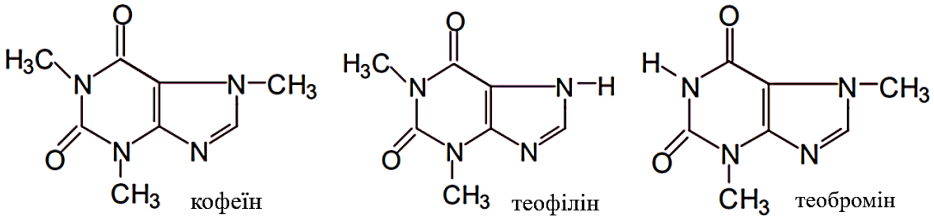
хімічною структурою кокаїн являє собою естер, утворений гідроксикислотою екгоніном, метиловим спиртом і бензойною кислотою. У вигляді хлороводневої солі (кокаїну гідрохлорид) кокаїн здійснює сильну місцево анестезуючу дію. Проте через високу токсичність і здатність викликати кокаїнізм (наркоманія). Тому, на сьогодні, в більшості випадків кокаїн заміняють синтетичними знеболювальними засобами.

Алкалоїди групи пурину.

Пуринові алкалоїди є похідними ксантину – 2,6-дигідроксипурину, який може існувати у вигляді лактамної чи лактимної форм:



У практичному застосуванні найбільшого поширення набули **кофеїн, теофілін і теобромін**, а також подвійні солі – кофеїн-бензоат натрію та еуфілін, які відрізняються кращою розчинністю у воді, ніж відповідні алкалоїди.



Природні джерела цих алкалоїдів – листя чаю, боби какао, зерна кофе. Зараз їх добувають синтетичним шляхом із сечової кислоти. **Кофеїн** – кристалічний порошок або шовковисті кристали білого кольору; легко сублімуються. Помірно розчинний у воді, легкорозчинний у киплячій воді, мало розчинний в етанолі та етері.

Теофілін – білий кристалічний порошок, малорозчинний у воді, спирті і хлороформі, легкорозчинний у гарячій воді, розчинний у розведених кислотах і лугах.

Теобромін – білий кристалічний порошок, гіркий на смак, майже не розчинний у воді, спирті, етері та хлороформі, малорозчинний у гарячій воді, легкорозчинний у розведених кислотах і лугах.

Кофеїн за хімічними властивостями – дуже слабка основа, утворює з кислотами нестійкі солі за рахунок нітрогену в положенні 9. Теобромін і теофілін – амфотерні сполуки з переважанням кислотних властивостей (за рахунок рухомого атома Гідрогену при нітрогені в положенні 1 або 7).

Кофеїн застосовують як стимулятор центральної нервової системи, кардіотонічний засіб, при спазмах судин; теобромін і теофілін – спазмолітичні (судино-, бронхорозширювальні) та діуретичні засоби.

Лабораторна робота І

МЕТОДИ ВИДІЛЕННЯ ТА ОЧИСТКИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Мета роботи: набути практичних навичок очищення органічних речовин шляхом перекристалізації, перегонки з водяною парою, а також виділення індивідуальної речовини з рідкої суміші шляхом екстракції.

Прилади і матеріали:

1. Бензенова кислота з домішками (крист.).
2. Етиловий спирт з домішками.
3. Купруму оксид (CuO).
4. Глюкоза або сахароза.
5. Амонію хлорид (крист.).
6. Вапняна або баритова вода.
7. $CuSO_4$ безводний.
8. Хвоя.
9. C_2H_5OH, 80 % р-н.
10. Гексан.
11. Насос Камовського.
12. Піщана баня.
13. Установка для перегонки спирту.
14. Хімічний посуд.

І. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

1. Виділення, очищення та ідентифікація органічних речовин.

На теперішній час відомо понад 10 млн органічних сполук і їх число щоденно зростає. Кожна органічна сполука має власні фізичні й хімічні властивості й єдину структурну формулу. В більшості випадків органічні речовини знаходяться у складі суміші. Для того, щоб встановити структурну формулу будь-якої речовини, необхідно перш за все виділити її з суміші, очистити від домішок, перевірити її абсолютну чистоту, здійснити якісний та кількісний аналізи.

Особливе місце у встановленні структурної формули органічної речовини належить методам фізико-хімічного аналізу, які дозволяють визначити в молекулі речовини наявність певних функціональних груп. При виведенні структурної формули враховуються також хімічні реакції, в які здатна вступати та чи інша органічна сполука.

Існують різні методи виділення і очистки продуктів органічного синтезу, головні з яких наведені нижче. При проведенні аналізу органічних речовин найчастіше доводиться мати справу з твердими або рідкими сумішами.

Для розділення твердих сумішей використовують:

- фільтрування;
- перекристалізацію;
- сублімацію, або возгонку.

Фільтрування – розділення неоднорідних систем (суспензій, рідина-тверда речовина або газ-тверда речовина) за допомогою пористих фільтрів або фільтрувальних перегородок, які пропускають розчин з розчиненою твердою речовиною, але затримують на поверхні нерозчинені частинки тієї ж самої речовини або інших речовин (Рис. 22). Рушійною силою процесу є різниця тисків по обидва боки фільтра або фільтрувальних перегородок.

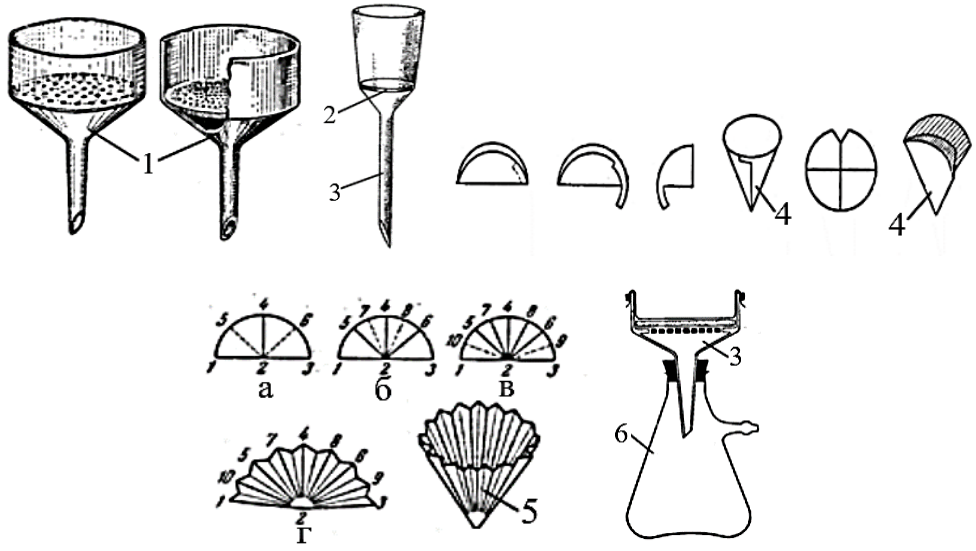


Рис. 22. Обладнання для фільтрування та види паперових фільтрів

Для фільтрування використовують лійки Бюхнера (1) чи фільтри Шотта (3) з пористою скляною пластинкою (2), або звичайні лійки, в які вкладають паперові фільтри: звичайні (4) і складчасті (5) (Рис. 22). Дно лійки Бюхнера має великі отвори, що зверху покривають фільтрувальним папером, діаметр якого дорівнює діаметру лійки. Перед фільтруванням цей папір змочують відповідним розчинником. Фільтрувальні лійки вміщують в колби Бунзена (5) (Рис. 22). Колби Бунзена – це товстостінні посудини, які із-за наявності плоского дна можуть лопатись під вакуумом; тому перед фільтруванням їх обмотують тканиною. Використовуючи круглодонний посуд, розриву можна не боятися. Через відповідні відводи за допомогою насосу Комовського (Рис. 23) видаляють розчинник. На Рис. 23 показана установка для фільтрування.

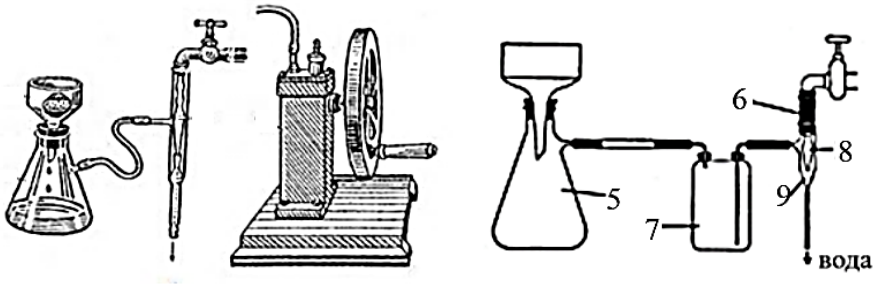


Рис. 23. Насос Комовського. Установка для фільтрування

Між вакуум-насосом, наприклад, водоструминим (6), і колбою (5) вміщують запобіжну склянку (7), щоб запобігти засмоктування води у фільтр при падінні тиску води в насосі. Водоструминий насос працює за таким принципом: вода, що швидко рухається, із вузької трубки (8) попадає в широку трубку (9), захоплює повітря, що там знаходиться, і виносить його із насоса; тиск в трубці (9) знижується, тому через кільцевий зазор між трубками (8) і (9) засмоктується повітря, а в склянці (7) і в колбі (5) утворюється вакуум.

Після всмоктування розчинника кристали на фільтрі, як правило, промивають відповідним розчинником від залишків фільтрату. Промивання кристалів проводити невеликими порціями (5–10 мл) відповідного розчинника.

Перекристалізація – процес утворення кристалів з парів, розчинів і розплавів. Для проведення перекристалізації суміш розчиняють у відповідному розчиннику, після чого іноді нагрівають, фільтрують і охолоджують. Із зниженням температури розчинність більшості кристалічних речовин зменшується, і вони випадають в осад. Суміш знову фільтрують, осад промивають і висушують. Якщо до складу суміші входить декілька органічних речовин, що мають різну температуру кристалізації, використовують дробну кристалізацію: суміш твердих речовин розчиняють у відповідному розчиннику, потім фільтрують при різних температурах і одержують окремі фракції, які містять певні речовини. Іноді для прискорення процесу до фільтрату додають декілька чистих кристалів досліджуваної речовини.

Вибір розчинника для перекристалізації. Речовина, що очищається, повинна погано розчинятися у вибраному розчиннику на холоді і добре при нагріванні, а домішки повинні мати по можливості кращу розчинність. Вибір розчинника проводять на досліді з невеликими порціями речовин, при цьому можна керуватися правилом «подібне розчиняється в подібному». В окремих випадках можна використати суміші розчинників, склад яких підбирають заздалегідь. Зрозуміло, що розчинник не повинен взаємодіяти з розчиненою речовиною. В Таблиці 6 представлені розчинники для певних класів сполук.

Таблиця 6

Вибір розчинника для перекристалізації

Клас сполук	Властивості	Розчинник
Вуглеводні	Гідрофобні	Вуглеводні, етер, галогенопохідні
Етери		
Аміни		Естери
Естери, нітросполуки		Оцтова кислота, спирт, діоксан
Нітрили, кетони, альдегіди		
Феноли, спирти, кислоти	Гідрофільні	Вода
Сульфокислоти, солі		

Проведення перекристалізації. Збирають установку за схемою: Рис. 24.

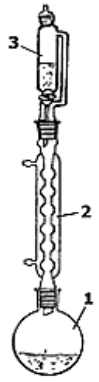


Рис. 24. Установка для перекристалізації

Досліджуєму речовину загружають в колбу (1) в кількості, яка вказана в Таблиці 7, і трохи розчинника, нагрівають до кипіння і капають через зворотний холодильник (2) із крапельної лійки (3) відповідний розчинник до повного розчинення речовини (частина домішок може не розчинитися). Слід пам'ятати, що об'єм не повинен бути дуже великим. Потім розчин фільтрують гарячим, і фільтрат охолоджують. Кристали речовини, що утворились, відфільтровують.

Таблиця 7

Речовина для перекристалізації	Формула	Розчинник	Маса речовини	Об’єм розчинника
Бензойна кислота	C_6H_5COOH	H_2O	1 г	50 мл
Залізоамонійні галуни	$FeNH_4(SO_4)_2$	H_2O	120 г	100 мл
N, N′ – Диетилдитіо-карбамат натрію	$(C_2H_5)_2NCS_2Na$	$(CH_3)_2CO$ (ацетон)	5–10 г	100 мл

Органічні речовини схильні до утворення перенасичених розчинів, тому для прискорення кристалізації можна внести декілька кристалів чистої речовини або потерти скляною паличкою стінку посудини, де відбувається кристалізація. Для очищення розчинів від домішок барвників і смолистих речовин можна додати активоване вугілля (щоб запобігти бурхливого кипіння розчину, вугілля не можна добавляти в нагрітий розчин), прокип’ятити і профільтрувати розчин. Домішки вберуться багаточисельними порами вугілля і залишаться на фільтрі з вугіллям. Фільтрат стане безбарвним.

Сублімація, або возгонка – перехід речовини з твердого стану без плавлення в газоподібний. Процес проходить з поглинанням теплоти. Зворотний процес конденсації речовини з газоподібного стану в твердий називається десублімацією. Прикладом використання сублімації при виділенні органічних речовин може бути одержання нафталену з суміші з вугіллям.

Для розділення рідких сумішей використовують:

- перегонку;
- екстракцію.

Перегонка є важливим методом розділення та очистки рідин. У простому випадку перегонка полягає в нагріванні рідини до кипіння і конденсації її парів у вигляді дистиляту в холодильнику. Оскільки при цьому відбувається переміщення тільки однієї фази, а саме пари, то це так звана *прямоточна перегонка.* Якщо частина конденсованої пари (флегма) стікає назустріч підняттю пари і постійно повертається в колбу, то такий процес називають *протитечійною перегонкою.* Протитечійна перегонка або *ректифікація,* здійснюється за допомогою ректифікаційних колонок.

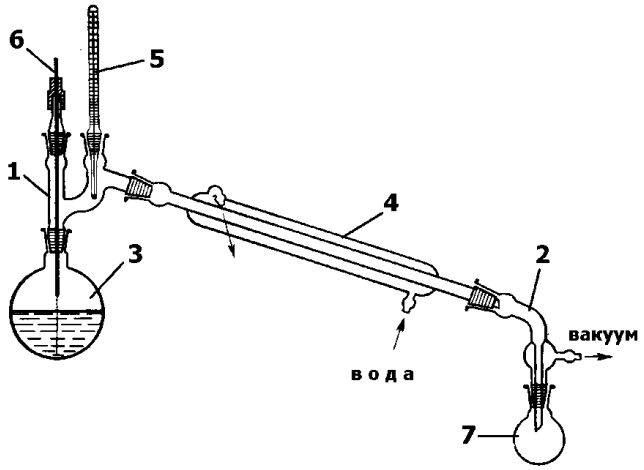


Рис. 25. Установка для прямоточної перегонки:
1 – насадка; 2 – алонж;
3 – колба для перегонки;
4 – холодильник Лібіха;
5 – термометр;
6 – капіляр; 7 – колба-приймач.

Проведення простої прямоточної перегонки. Просту перегонку доцільно застосовувати для рідин з температурою кипіння від 40 °С до 150 °С. Вище 150 °С більшість органічних сполук розкладаються, а рідини з температурою кипіння 40 ºС не можна перегнати без значних втрат. Для проведення перегонки в реакційну суміш необхідно добавляти кип'ятильні камінчики: кусочки силікатної цегли, пемзи, пористого скла, цеоліти і т. ін. для запобігання перегріву рідини і, внаслідок цього, її вибухового закипання. Перегонку не можна проводити до сухого залишку, трохи рідини повинно залишатися в колбі.

Екстракція. Фізично однорідні рідини можуть утворювати рідкі суміші.

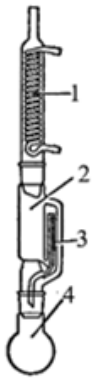


Рис. 26. Установка для екстракції:
1 – холодильник; 2 – циліндрична частина приладу; 3 – сифон; 4 – колба-приймач.

Якщо дві рідини не розчинюються одна в одній і мають різну густину, для їх розділення використовується ділильна лійка. Іноді органічні речовини, що знаходяться в сумішах, виділяють за допомогою ***екстракції***, або ***екстрагування***. Для цього найчастіше застосовують апарат Секлета. Суміш заливають відповідним розчинником (етанолом, діетиловим етером, хлороформом тощо).

Після завершення екстракції розчинник відганяють у перегінному апараті, а органічна речовина виділяється в чистому вигляді. Рушійною силою процесу є різниця між концентраціями розчиненої в розчиннику речовини, яка знаходиться в порах твердого тіла і в головній масі екстрагенту. Установка для екстракції представлена на Рис. 26.

2. Визначення індивідуальності органічної речовини.

Кожна хімічно чиста органічна речовина має сталі характерні тільки для неї фізичні константи, незалежно від способів її одержання (Ж. Пруст, 1801 р.).

До основних фізичних констант відносяться:

1. температура плавлення і кипіння;
2. густина і молекулярна маса;
3. показник заломлення (рефракції) для рідин.

Визначення фізичних констант дозволяє ідентифікувати досліджувану органічну речовину й порівняти її зі зразком. Контроль за якістю біотехнологічного виробництва і в лабораторіях, як правило, ґрунтується на визначенні відповідних фізичних констант.

Для визначення ***температури плавлення*** деяку кількість сухої подрібненої речовини розміщують у запаяний знизу капіляр, який вміщують в посудину, де е термометр і рідина, що кипить при високих температурах, наприклад сульфатна кислота. Капіляр прикріплюють до термометра і нагрівають. За показниками термометра визначають точку плавлення досліджуваної речовини.

Температуру кипіння найчастіше визначають на приладі для перегонки. Однакова температура кипіння рідини, зафіксована 2–3 рази, свідчить про її хімічну чистоту.

Густина – один із найважливіших показників чистоти органічної речовини, її визначають за допомогою пікнометра при 2 °С. Речовину зважують на аналітичних терезах з точністю до $1 \cdot 10^{-4}$ г. Визначення, як правило, проводять не менше двох разів. При співпаданні обох значень речовину можна вважати хімічно чистою.

Молекулярна маса – показник чистоти кожної мінеральної і органічної речовини. Експериментальні методи визначення молекулярної маси розчинних речовин ґрунтуються на даних кріоскопії і ебуліоскопії і детально розглядаються в курсі фізичної хімії. Визначення молекулярної маси окремих молекул найчастіше проводиться методом мас-спектрометрії.

Показник заломлення (рефракції) n визначають за допомогою спеціальних приладів – рефрактометрів. Його величина залежить від температури і довжини хвилі випромінювання (світла), при яких проводиться визначення. Як правило, показник рефракції визначають при довжині хвилі жовтої лінії *D* (λ = 589,3 нм) натрію. Символ n_D показує, що рефракцію визначали при 20 °С. Для рідких органічних речовин показник заломлення знаходиться в діапазоні 1,3–1,8.

3. Якісний аналіз органічних речовин

Після одержання органічної речовини в чистому вигляді здійснюють якісний елементарний аналіз, щоб встановити, які хімічні елементи входять до складу його молекули. Органічні речовини в більшості випадків не є електролітами і не здатні давати характерні реакції на хімічні елементи, що містяться в них. Для виявлення цих елементів органічні речовини заздалегідь розкладають шляхом нагрівання або дії сильних мінеральних кислот чи лугів. Органічна речовина руйнується і виникають мінеральні речовини. Цей етап якісного аналізу називають мінералізацією. На другому етапі відкривають хімічні елементи загальними аналітичними методами, але найчастіше використовують фізико-хімічні методи аналізу.

ІІ. ХІД РОБОТИ

Дослід 1. Очищення бензенової кислоти від домішок методом кристалізації. У хімічну склянку помістити 0,5 г неочищеної бензенової кислоти, 5 мл води і нагріти до початку кипіння. Гарячий розчин фільтрують через складчастий фільтр у пробірку, занурену в лід; нерозчинені домішки залишаються на фільтрі, а в охолодженому розчині виділяються кристали чистої бензенової кислоти. Вміст пробірки переносять на скляний фільтр і воду вилучають за допомогою насосу Комовського. Кристали бензенової кислоти висушують на повітрі.

Дослід 2. Очищення хлориду амонію методом возгонки (сублімації). У склянку поміщають 0,5 г хлориду амонію і накривають годинниковим склом. Склянку обережно нагрівають на піщаній бані. На годинникове скло кладуть тампон з вати, замочений холодною водою. Пари хлориду амонію охолоджуються і осідають на поверхні годинникового скла у вигляді кристалів.

<u>Дослід 3.</u> Виділення хлорофілу та каротиноїдів з хвої методом екстракції.



0,5 г хвої розтерти у ступці, доливаючи порціями 5 мл 80%-го етилового спирту. Профільтрувати спиртовий екстракт у ділильну лійку. На фільтр з хвоєю вилити 5 мл гексану. Закрити ділильну лійку корком і добре розмішати. Хлорофіл екстрагується спиртом, каротиноїди – гексаном. Розділити за допомогою ділильної лійки ці екстракти.

<u>Дослід 4.</u> Очищення спирту від домішок методом перегонки. Зібрати установку для перегонки спирту, як на Рис. 26. У колбу зі шліфом налити на дві третини забруднений спирт. Колбу приєднати до холодильної установки і нагрівати на водяній бані, спостерігаючи за температурою в колбі. Коли температура в колбі підніметься до 65 ^{0}C, рідина почне кипіти. Пари спирту будуть конденсуватися в холодильнику і спирт буде відганятися у колбу-приймач. Зібрати трохи рідини, вилити у фарфорову чашку і підпалити. Чистий спирт горить блакитним полум'ям.

<u>Дослід 5.</u> Відкриття Карбону та Гідрогену в органічних сполуках. У суху пробірку насипати 0,2 г глюкози або сахарози та 0,5 г купрум(II) оксиду. Перемішати. У верхню частину пробірки ввести у вигляді корка тампон з вати, зверху якого насипати тонкий шар білого порошку безводного купруму сульфату. Пробірку закрити корком з газовідвідною трубкою так, щоб кінець трубки торкався вати з купрум сульфатом. Нижній кінець трубки опустити в пробірку з вапняною або баритовою водою. Пробірку з сумішшю нагрівати на піщаній бані у нахиленому стані. Через кілька хвилин з газовідвідної трубки почнуть виділятися бульбашки газу карбон(IV) оксиду, який, проходячи через розчин вапняної води, призводить до її помутніння – утворюється білий осад кальцію карбонату. Потім вийняти кінець газовідвідної трубки з пробірки з вапняною водою і відставити її у штатив. Пробірку з сумішшю продовжувати нагрівати до тих пір, доки пари води, що виділяються не обумовлять синє забарвлення купруму сульфату.

Написати відповідні рівняння реакцій та зробити висновки.

<u>Дослід 6.</u> Проба на озоленість і горючість. Декілька крапель або кристалів органічної речовини нагріти в фарфоровій чашці і відмітити зміни зовнішнього вигляду, що відбуваються, запаху, появу летких речовин. Якщо речовина горить, то слід звернути увагу на колір полум'я: слабо світле, майже синє полум'я вказує на кисневмісну сполуку (спирт, етер), жовте кіптяве

полум'я вказує на ненасичені сполуки, що містять великий відсоток Карбону (ароматичні, ненасичені й інші сполуки).

Питання для самоконтролю:

1. Наведіть електронні конфігурації елементів: C, O, N, S, Cl. Вкажіть, скільки валентних електронів має кожний з цих елементів? Поясніть, чому атом Карбону в органічних сполуках має валентність IV.

2. Визначити тип гібридизації атому Карбону в таких сполуках:

CCl_4, CO_2, $CH_3–C\equiv N$, $CH_2=CH–CH=CH_2$, $CH_3–C\equiv C–CH_3$.

3. Написати структурні формули ізомерних вуглеводнів складу C_8H_{18}, які містять у головному ланцюзі шість атомів Карбону. Назвати ці сполуки за систематичною номенклатурою.

4. Написати структурні формули таких вуглеводнів: а) 3-метил-3-ізопропілпентан; б) 2-етил-4-ізопропілгептан; в) 2,4-диметил-4-етилоктан; г) 3,3,4,4-тетраетилгексан.

5. Чи правильно названо вуглеводні: 3-метил-2-пропілпентан, 2,2-диметил-4-етилпентан? Якщо неправильно, тоді дайте правильну назву за систематичною номенклатурою

6. Написати структурні формули та назви одновалентних радикалів, які можна утворити з пропану, бутану та пентану.

7. Написати для вуглеводнів складу C_6H_{14} структурні формули: а) ізомеру, котрий містить три первинних атоми вуглецю; б) ізомеру з одним вторинним атомом вуглецю; в) ізомеру з одним четвертинним атомом вуглецю; г) ізомеру, в якого є два третинних атоми вуглецю. Назвати ці вуглеводні за систематичною номенклатурою.

8. Які основні номенклатурні системи створено в процесі розвитку органічної хімії? Напишіть структурні формули сполук за їх назвами і визначте, за якою номенклатурою вони створені: бромистий алліл, хлорбензен, ізопропилйодид, метиловий спирт, винний спирт, бутанол-2, ізобутиловий спирт, триметилнітрометан, анілін, метан амін, формальдегід, пропаналь, оцтова кислота.

9. Назвіть за систематичною номенклатурою сполуки та запишіть їх розгорнуті структурні формули:

CH_3-CH_2-CH-CH_2-CH_2-$CH(CH_3)_2$
|
$CH(CH_3)_2$

$(CH_3$-CH_2-$CH_2)_2$-CH-$CH(CH_3)_2$

10. Написати структурні формули таких сполук: а) 3-метил-1-пентен; б) 2,2,5-триметил-3-гексен; в) 2,3-диметил-1-бутен; г) 4,6-диметил-3-гептен; д) 4-октин; е) 2-метил-3-гексин; ж) 4-метил-2-гептин; з) 3-метил-1-пентин.

Лабораторна робота ІІ

МЕТОДИ ДОБУВАННЯ ТА ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАСИЧЕНИХ ТА НЕНАСИЧЕНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Мета роботи: Засвоїти методи добування насичених та ненасичених вуглеводнів та основні реакції, які відображують їх хімічні властивості.

Прилади і матеріали:

1. Натрію ацетат (крист).
2. Натронне, хлорне вапно.
3. Бромна вода.
4. Розчин калію перманганату.
5. Бензен.
6. Баня піщана.
7. Залізні ошурки.
8. Ізопропиловий спирт.
9. Фосфатна кислота (85 %).
10. Карбід кальцію.
11. Аміачний розчин оксиду срібла.
12. Аміачний розчин хлориду купруму(I).
13. Гідрогенхлорид (розб.).
14. Хімічний посуд.

І. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

Вуглеводні – органічні сполуки, молекули яких містять атоми лише Карбону і Гідрогену. За природою зв'язків, що з'єднують атоми Карбону їх поділяють на насичені (алкани) та ненасичені (алкени, алкіни, алкадієни).

Основні типи хімічних реакцій насичених вуглеводнів – заміщення (галогенування, нітрування, сульфування, сульфохлорування), крекінг і горіння; ненасичених – приєднання (галогенів, галоген оводнів, гідроген ціаніду, спиртів), гідратація, гідрогенізація, повне та часткове окиснення. Реакції, залежно від умов, відбуваються за радикальним або іонним механізмом.

ІІ. ХІД РОБОТИ

Завдання 1. Добування та вивчення властивостей алканів.

<u>Дослід 1.</u> Одержання метану. Готують суміш ацетату натрію та натронного вапна. Для цього у ступку насипають 1 частину безводного натрію ацетату та 2 частини натронного вапна. Добре розтирають суміш, висипають у

суху пробірку, заповнюють ¼ її об'єму. Пробірку закривають корком з газовідвідною трубкою, помішають у піщану баню в сильно нахиленому стані. При розігріванні суміші з газовідвідної трубки виділяється метан. Хімізм процесу.

Дослід 2. Вивчення властивостей метану.

1. Відношення до окисників у звичайних умовах.

Газовідвідну трубку опускають у пробірку з розчином калію перманганату, суміш ацетату натрію та натронного вапна продовжують нагрівати. Метан проходить через розчин калію перманганату не змінюючи його забарвлення. Пояснити чому?

2. Дія бромної води.

Кінець газовідвідної трубки занурюють у пробірку з 2 мл бромної води. Знебарвлення бромної води проходить дуже повільно, в результаті заміщення водню в метані бромом. Хімізм процесу.

Дослід 3. Вивчення властивостей простих алканів.

1. Дія окисників.

У суху пробірку налити 2 мл розчину калію перманганату та 1 мл гексану, ретельно перемішати. Забарвлення не змінюється. Зробити висновок.

2. Дія бромної води.

У пробірку з 1 мл гексану добавити 2 мл бромної води та на кінчику шпателя залізних ошурків, суміш розмішати. Забарвлення змінюється. Скласти рівняння реакції та зробити висновок.

Завдання 2. Добування алкенів та вивчення властивостей.

Дослід 1. Синтез пропену. В пробірку налити 5 мл ізопропілового спирту й додати 2,5 мл фосфатної кислоти. Пробірку закрити корком з газовідвідною трубкою й нагріти реакційну масу над спиртівкою. Пропен, що виділяється, підпалюють, спостерігають горіння. Скласти рівняння реакції отримання пропену.

Дослід 2. Окиснення алкенів калію перманганатом. В пробірку вносять 2–3 краплі 2-пентену і по краплям добавляють 2–3 мл розчину калію перманганату до утворення легкого забарвлення. По мірі проходження реакції малинове забарвлення розчину зникає, випадає осад MnO_2. Ця реакція є якісною реакцією на C = C зв'язок і відбувається при кімнатній температурі. Хімізм реакції.

Дослід 3. Приєднання сульфатної кислоти по C = C зв'язку. В пробірку вносять 2–3 краплі 2-пентену і 2 краплі концентрованої сульфатної кислоти. Суміш в пробірці добре перемішують 1–2 хвилини, охолоджуючи під проточною водою. В результаті реакцій спостерігається виділення теплоти, пробірка нагрівається. Хімізм реакції.

Завдання 3. Добування та вивчення властивостей алкінів.

Дослід 1. Одержання ацетилену з карбіду кальцію. У суху пробірку, закріплену на штативі, помістити 2–3 шматочки карбіду кальцію. Налити 1 мл води й швидко закрити корком з газовідвідною трубкою. Починає виділятися ацетилен. Скласти рівняння реакції.

Дослід 2. Вивчення властивостей ацетилену.

1. Приєднання брому.

Кінець газовідвідної трубки занурити в пробірку з 2 мл бромної води. Бромна вода знебарвлюється. Хімізм процесу.

2. Окиснення ацетилену (часткове окиснення).

Кінець газовідвідної трубки, з якої виділяється ацетилен, занурюють у пробірку з 2 мл калію перманганату. Розчин знебарвлюється. Скласти рівняння реакції.

3. Горіння ацетилену (повне окиснення).

До кінця газовідвідної трубки піднести запалений сірник. Ацетилен горить.

Скласти рівняння реакції.

Дослід 3. Утворення ацетиленіду срібла. Кінець газовідвідної трубки, з якої виділяється ацетилен занурюють в пробірку з 2 мл аміачного розчину солі срібла. При пропусканні ацетилену утворюється білий осад ацетиленіду срібла. Осад фільтрують через паперовий фільтр, висушують і нагрівають на піщаній бані. Ацетиленід срібла вибухає. Хімізм процесу.

Дослід 4. Утворення ацетиленіду купруму. Ацетилен пропускають через аміачний розчин хлориду купруму(I). Утворюється червоний осад ацетиленіду купруму. Розчин фільтрують, осад, що зібрався на фільтрувальному папері, висушують, потім нагрівають. Спостерігається вибух. Скласти рівняння реакції утворення ацетилен іду купруму.

Дослід 5. Утворення дихлорацетилену. У скляний циліндр насипати трохи хлорного вапна, налити розбавленої хлоридної кислоти, додати декілька шматочків карбіду кальцію. Через деякий час у циліндрі спостерігаються сполохи полум'я, які то зникають, то знову з'являються, перекочуючись зверху вниз. В реакції хлорного вапна з кислотою виділяється хлор, а в реакції карбіду кальцію з водою – ацетилен. Ацетилен і хлор вступають в реакцію приєднання, від тепла якої загоряється ацетилен у хлорі й повітрі.

Питання для самоконтролю:

1. Скласти структурні формули ізомерних вуглеводнів складу C_8H_{18}, які містять у головному ланцюзі шість атомів Карбону. Назвати ці сполуки за систематичною номенклатурою.

2. Одержати за реакцією В'юрца такі вуглеводні: а) 2,2-диметилбутан; б) 3-метилпентан; в) 2,5-диметилгексан; г) 2,2,3-триметилбутан.

3. Одержати 3-етилпентан гідруванням ненасиченого вуглеводню і відновленням галогенопохідної сполуки.

4. Які вуглеводні утворюються при нагріванні зі спиртовим розчином лугу таких сполук: а) 2-бром-2-метилбутану; б) 1-йодпропану; в) 1,4-дибромпентану. Написати рівняння реакцій і назвати одержані сполуки.

5. Які причини геометричної ізомерії в алкенів? Чи існують у вигляді *цис-* і *транс-ізомерів* такі вуглеводні: а) 1-бутен; б) 2-бутен; в) 2-метил-1-бутен; г) 2,4-диметил-3-гексен? Скласти формули *цис-* і *транс-ізомерів.*

6. Пояснити, як відбувається приєднання брому та бромоводню до пропену, ізомерних бутенів та 2-метил-2-пентену. Написати відповідні рівняння реакцій.

7. Запропонувати можливі способи одержання 2-метил-1-бутену і довести його будову. Написати відповідні рівняння реакцій.

8. Для 1-бутину і 3-метил-1-пентину написати реакції з такими речовинами: а) воднем при наявності каталізатора; б) бромом; в) бромоводнем; г) металевим натрієм; д) аміачним розчином хлориду купруму(I), е) водою за наявності каталізатора.

9. Одержати 5-метил-1-гексин із 5-метил-1-гексену. Написати будову алкінів, які ізомерні 5-метил-1-гексину, і назвати їх за систематичною номенклатурою.

10. Вуглеводень складу C_5H_8 знебарвлює бромну воду та водний розчин перманганату калію, окислюється до оцтової і пропіонової кислоти. Написати відповідні рівняння реакцій.

Лабораторна робота ІІІ

БУДОВА, МЕТОДИ ДОБУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ АРЕНІВ

Мета роботи: Засвоїти методи добування ароматичних вуглеводнів та основні реакції, які відображують їх хімічні властивості.

Прилади і матеріали:

1. Бензен.
2. Толуен.
3. Розчин калію перманганату.
4. Сульфатна кислота (ρ = 1,84 г /см^3), (1М).
5. Бромна вода.

6. Залізні ошурки.
7. Нітруюча суміш (1,5 мл концентрованої сульфатної кислоти та 2 мл концентрованої нітратної кислоти, після приготування суміш охолодити).
8. Натрій бензойнокислий (крист.).
9. Натронне, хлорне вапно.
10. Хімічний посуд.
11. Водяна баня.

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Аренами або ароматичними вуглеводнями, називаються органічні сполуки, молекули яких містять один або декілька циклів з 6 атомів Карбону – бензенове кільце. В наш час клас аренів об'єднує сполуки, в основі молекул яких є бензенові ядра, вони бувають одно- та багатоядерні, які в свою чергу поділяються на арени з конденсованими та неконденсованими ядрами. Бензенове ядро стійке до різноманітних хімічних факторів.

Для аренів характерні хімічні реакції електрофільного та нуклеофільного заміщення. Арени дуже поширені у природі. Вони є складовою частиною кам'яновугільної смоли, яку одержують після сухої перегонки кам'яного вугілля (коксування). Арени входять до складу багатьох сортів нафти та інших природних продуктів (бальзамів, смол тощо).

ІІ. ХІД РОБОТИ

Завдання 1. Отримання бензену.

У суху пробірку вносять приготовлену суміш натрію бензойнокислого (C_6H_5COONa) та натронного вапна (NaOH). Пробірку закріплюють в штативі горизонтально й закривають пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють в іншу пробірку з водою, охолоджену кригою. Реакційну пробірку нагрівають у полум'ї пальника. Для того, щоб бензен переходив до приймача, спочатку нагрівають верхню частину пробірки, а потім вже реакційну суміш. Через деякий час у приймачі на поверхні води з'являється масляниста пляма бензену. Після охолодження реакційної пробірки відчувається характерний запах бензену. Зробити висновки та записати рівняння реакції.

Завдання 2. Порівняння хімічних властивостей бензену та його гомологів.

Дослід 1. Бромування. Налити у дві пробірки по 5 мл бензену, в третю – 5 мл толуену. У всі пробірки долити по 0,5 мл бромної води. У першу та третю – помістити невелику кількість залізних ошурків. Бромування толуену проходить при кімнатній температурі при періодичному перемішуванні. Бензен у звичайних умовах не бромується. Тому першу та другу пробірки нагрівають у водяній бані до

початку кипіння. Потім пробірки ставлять у штатив. Ознакою бромування є виділення бромистого водню, що димить на повітрі, та знебарвлення брому. Зробити висновки. Хімізм процесу.

Дослід 2. Окиснення. У дві пробірки наливають по 3 мл води, 1 мл розчину перманганату калію та 1 мл розчину сульфатної кислоти. До одержаного розчину у першу пробірку налити 1 мл бензену, у другу – 1 мл толуену. Пробірки струсити. У першій пробірці рожеве забарвлення не зникає, у другій – розчин повільно знебарвлюється. Зробити висновок. Записати рівняння реакції.

Дослід 3. Окиснення гомологів бензину. В пробірку наливають 1 мл орто-ксилену, додають 1 мл розчину калію перманганату і 2–3 краплі розчину сульфатної кислоти. Пробірку при перемішуванні нагрівають на водяній бані. Що спостерігається? Зробити висновок. Хімізм процесу.

Дослід 4. Нітрування бензену. У хімічний стакан налити 2 мл нітруючої суміші й обережно по краплях долити 2 мл бензену при постійному перемішуванні до повного розчинення бензену. Стакан охолодити під краном і додати до вмісту 30 мл води. Виділяється нітробензен, який збирається на поверхні склянки жовтими краплями. Описати хід та рівняння реакції.

Дослід 5. Сульфування бензену. В пробірку поміщають 2–3 краплі бензену та 4–5 крапель сульфатної кислоти, нагрівають на киплячій водяній бані, періодично збовтуючи. Після одержання однорідного розчину виливають сульфомасу в пробірку з водою. Якщо сульфування закінчено повністю, утворюється прозорий розчин, оскільки сульфокислоти розчинні у воді. Сульфування в протилежність нітруванню та іншим реакціям електрофільного заміщення є оберненою реакцією. Скласти рівняння реакції.

Дослід 6. Горіння бензену (дослід проводять у витяжній шафі)!!! Краплю бензену на скляній паличці вносять у полум'я пальника. Що спостерігається? Зробити висновки, записати рівняння реакції.

Питання для самоконтролю:

1. Написати структурні формули двозаміщених похідних бензену складу $C_{10}H_{14}$ назвати ці сполуки за систематичною номенклатурою.
2. Добути толуен в послідовних реакціях, виходячи з карбіду кальцію.
3. Добути *м*-бромнітробензен з бензену. Пояснити хід реакції.
4. Які гомологи бензену утворюються при полімеризації а) циклогексану; б) метилциклогексану; в) 1,2-диметилциклогексану.
5. Назвати ароматичні вуглеводні, які утворюються при каталітичній дегідрогенізації: а) циклогексану; б) метилциклогексану; в) 1,2-диметилциклогексану.

6. Написати структурні формули бензену та двох його ізомерів із відкритим ланцюгом. Дати назву ізомерам бензену за систематичною номенклатурою. Порівняти хімічні властивості бензену і його ациклічних ізомерів.

7. Написати рівняння реакцій заміщення у молекулі бензену: а) нітрування; б) бромування (при наявності $FeBr_3$).

8. Які речовини утворюються при дії на метилбензен таких реагентів: а) бромної води; б) хлору (на сонячному світлі); в) хлороводню; г) брому (за наявності $FeBr_3$)? Написати рівняння реакцій і назвати продукти реакцій.

9. Написати рівняння реакцій між речовинами, враховуючи орієнтуючу дію замісників: а) *м*-ксилолом і нітратною кислотою; б) толуєном і сульфатною кислотою; в) нітробензеном і хлором.

10. Встановити будову вуглеводню складу $C_{10}H_{12}$, якщо відомо, що при нагріванні він окислюється перманганатом калію до одноосновної кислоти, знебарвлює бромну воду, а при дії водного розчину перманганату калію на холоді (реакція Вагнера) утворює 1-феніл-2,3-бутандіол. Написати відповідні рівняння реакцій.

Лабораторна робота IV

ОКСИГЕНОВМІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

Мета роботи: засвоїти методи добування оксигеновмісних органічних сполук та основні реакції, які характеризують їх хімічні властивості.

Прилади і матеріали:

1. Етиловий спирт.
2. Етиленгліколь.
3. Гліцерол.
4. Реактив Лукаса.
5. Сульфатна кислота (конц.).
6. Розчин купрум(II) сульфату.
7. Купрум(II) сульфат пентагідрат (крист.).
8. Натрію гідроксид.
9. Розчин фенолу.
10. Розчин нафтолу.
11. Розчин хлоридної кислоти.
12. Розчин натрій карбонату.
13. Феруму(III) хлорид.
14. Бромна вода.

15. Розчин калію перманганату.
16. Розчини пірокатехіну, гідрохінону, резорцину.
17. Хімічний посуд.

І. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

Спирти – похідні вуглеводнів, в молекулах яких один або декілька атомів Гідрогену біля насиченого атома Карбону заміщені на гідроксигрупу – ОН.

Залежно від природи радикала розрізняють ациклічні (аліфатичного ряду) і циклічні спирти; кількості гідроксильних груп – одно-, дво-, три- і багатоатомні спирти; насиченості – насичені і ненасичені; місця розміщення гідроксильної групи в карбоновому ланцюзі – первинні, вторинні і третинні спирти.

Основні типи хімічних реакцій визначаються наявністю в молекулі спирту гідроксильної групи –ОН, в якій атом Гідрогену відзначається високою рухливістю. Така рухливість обумовлена його зв'язком з атомом Оксигену, який є електронегативним. Феноли – похідні бензену і його гомологів, в ядрі яких один атом Гідрогену заміщений на гідроксильну групу.

ІІ. ХІД РОБОТИ

Дослід 1. Розчинність спиртів у воді. В окремі пробірки наливають по 1 мл етилового спирту, етиленгліколю та гліцерину. Додають у кожну пробірку по 3 мл води й енергійно струшують.

Описати спостереження та зробити висновки.

Дослід 2. Горіння спирту. У фарфорову чашку наливають 1–2 мл етилового спирту, підпалюють, спостерігають за характером полум’я. Записати рівняння реакції та зробити висновки.

Дослід 3. Виявлення води в спирті. У фарфорову чашку насипають приблизно 1 г кристалічного $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ і нагрівають його на полум’ї пальника до зникнення блакитного забарвлення. У суху пробірку наливають 2–3 мл етилового спирту і вносять у нього одержаний безводний $CuSO_4$. Нагрівають пробірку на водяній бані та розмішують її вміст. Записати відповідні рівняння реакції, зробити висновки.

Дослід 4. Визначення будови спиртів. В три пробірки наливають по 1 мл кожного спирту: первинного, вторинного, третинного і добавляють по 5 мл реактиву Лукаса; реактив готується змішуванням 0,5М хлориду цинку безводного і 0,5М HCl). Первинні спирти, що мають по 5 атомів Карбону в ланцюгу, розчиняються. Часто розчин темніє, але залишається прозорим. Вторинні спирти спочатку дають прозорий розчин, однак він швидко мутніє –

виділяється відповідний хлорид, у випадку третинних спиртів швидко утворюються 2 фази, одна із них хлорид.

Скласти рівняння реакцій та зробити висновки.

Дослід 5. Одержання діетилового етеру. У суху пробірку наливають 3 мл суміші етилового спирту і концентрованої H_2SO_4 (1:1) й обережно нагрівають її до закипання. Після цього пальник прибирають і до гарячої суміші доливають по стінці пробірки з піпетки 5–10 крапель етилового спирту. Діетиловий етер визначають за запахом.

Записати рівняння реакцій та зробити висновки.

Дослід 6. Взаємодія етиленгліколю та гліцерину з купрум(II) гідроксидом. У пробірку наливають 3–4 краплі 2 % розчину $CuSO_4$ і 2–3 мл 10 % розчину NaOH. До одержаного осаду доливають кілька крапель етиленгліколю і суміш перемішують. Дослід повторюють із гліцерином.

Скласти рівняння реакцій, зробити висновки.

Дослід 7. Властивості фенолу.

а) Визначення розчинності фенолу у воді та характеру середовища

У пробірку вносять 1 г кристалічного фенолу і наливають 4–5 мл води. При струшуванні фенол частково розчиняється. При стоянні утворюються 2 шари: нижній шар – фенол, верхній – розчин фенолу у воді. При обережному нагріванні фенол повністю розчиняється, і суміш перетворюється в однорідну рідину, оскільки з підвищенням температури розчинність фенолу збільшується, й вище від 68 ^{o}C він змішується з водою в усіх співвідношеннях. При охолодженні рідина знову розшаровується, і фенол виділяється на дні пробірки у вигляді червонуватої рідини.

В одержаний водний розчин фенолу занурюють pH тестер і визначають характер середовища. Скласти рівняння реакцій.

б) Одержання феноляту натрію

Вміст пробірки з попереднього досліду перемішують до утворення емульсії і додають по краплях 10 % розчин NaOH. Скласти рівняння реакції.

До розчину феноляту натрію додають 10 % розчин HCl. Записати рівняння реакцій.

в) Взаємодія фенолу з ферум(III) хлоридом

У пробірку наливають 1 мл 2 % розчину фенолу і додають 1–2 краплі 2 % розчину $FeCl_3$. Описати спостереження. Скласти рівняння реакцій.

г) Бромування фенолу

У пробірку вносять 1 мл 2 % розчину фенолу і при струшуванні по краплях додають бромну воду до утворення білого осаду 2,4,6-трибромфенолу. Записати рівняння реакції.

д) Окиснення фенолу

У пробірку наливають 2 мл 2 % розчину фенолу і стільки ж 10 % розчину Na_2CO_3, а далі по краплях додають 0,5 мл 1 % розчину $KMnO_4$.

Записати рівняння реакції.

Дослід 8. Взаємодія багатоатомних фенолів із ферум(III) хлоридом. У три пробірки наливають по 1 мл 1 % розчинів пірокатехіну, резорцину і гідрохінону. До кожної пробірки додають по кілька крапель 2 % розчину $FeCl_3$. Скласти рівняння реакції.

Дослід 9. Властивості нафтолів.

а) Окиснення α- і β-нафтолів

У двох пробірках розчиняють по 0,2 г α- і β-нафтолів у 3 мл 5 % розчину Na_2CO_3. Поступово при струшуванні додають 1 % розчин $KMnO_4$. Відбувається знебарвлення розчинів. Скласти рівняння реакції.

б) Взаємодія α- і β-нафтолів з ферум(III) хлоридом

Кристали α- та β-нафтолів при нагріванні розчиняють у двох пробірках з 1–2 мл етилового спирту. До одержаних розчинів додають по 1 краплі 2 % розчину $FeCl_3$. У пробірці з α-нафтолом з'являється фіолетове забарвлення, а з β-нафтолом – темно-зелене. Записати рівняння реакції.

Питання для самоконтролю:

1. Написати структурні формули і назви ізомерних спиртів складу C_3H_8O і $C_4H_{10}O$. Вказати вторинні, первинні та третинні спирти.

2. Написати структурні формули спиртів: а) 2,3-диметил-3-гексанол; б) 2,3,4-триметил-3-пентанол; в) 2,4,4-триметил-2-пентанол; г) 2,2,4,4-тетраметил-3-пентанол; д) 2,5-диметил-3-гексен-2,5-діол.

3. Написати рівняння реакцій взаємодії з сульфатною кислотою таких спиртів: а) пропілового; б) ізопропілового; в) н-бутилового.

4. Написати структурні формули двохатомних спиртів (гліколей): а) 1,2-етандіол; б) 1,2-пропандіол; в) 1,4-бутандіол; г) 2,3-диметил-2,3-бутандіол.

5. Етиленгліколь при окисненні може утворити п'ять різних продуктів залежно від ступеня окиснення гідроксильних груп: гліколевий альдегід; гліоксаль; гліколеву кислоту; щавлеву кислоту; гліоксалеву кислоту. Написати структурні формули цих речовин.

6. При дегідратації гліцерину (нагрівання з гідросульфідом натрію) утворюється акролеїн. Написати рівняння цієї реакції по стадіях і назвати продукти реакції за систематичною номенклатурою.

7. Гліцерин при взаємодії з купруму(II) гідроксидом утворює гліцерат купруму. Написати рівняння реакції.

8. З використанням магній органічннч сполук (реактив Грин'яра) отримайте: а) 1-пропанол; б) 1-бутанол; в) 2-пентанол; г) 2-метил-2-пентанол.

9. Отримайте: а) 1,2-етандіол (етиленгліколь) з етилену; б) гліцерин з пропілену Напишіть рівняння реакцій.

10. Отримайте з пропілену 2-метил-4-пентен-2ол. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Лабораторна робота V

КАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ. АЛЬДЕГІДИ, КЕТОНИ

Мета роботи: Засвоїти методи добування альдегідів і кетонів та основні реакції, які відображують їх хімічні властивості.

Прилади і матеріали:

1. Етиловий спирт, 96 %.
2. Сульфатна кислота, 10 % р-н.
3. Калію дихромат, крист.
4. Кальцію ацетат, крист.
5. Піщана баня.
6. Натрій гідроксид 10 % р-н, калій гідроксид 10 % спиртовий р-н.
7. Розчин нітропрусиду натрію 0,5н.
8. Аргентум(I) нітрат, 5 % р-н.
9. Амоніак, 2 % р-н.
10. Оцтовий альдегід, формальдегід.
11. Купрум(II) сульфат, 1 % р-н.
12. Фуксинсульфітна кислота (реактив Шиффа).
13. Бісульфіту натрію 40 % р-н.
14. Ацетон.
15. Бензальдегід.
16. Хлоридна кислота (розб. 1:1).
17. Оцтова кислота, 2н р-н.
18. Хімічний посуд.

І. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

Альдегіди і кетони (оксосполуки) – похідні вуглеводнів, в молекулах яких атом Гідрогену заміщений на одну або кілька карбонільних груп C = O, яку також часто називають *оксогрупою*. У альдегідів одна з валентностей атома

Карбону такої групи зв'язана з радикалом, друга – з атомом Гідрогену (R–COH), у кетонів – обидві валентності атому Карбону карбонільної групи зв'язані з однаковими або різними радикалами. Альдегіди і кетони – продукти окиснення спиртів: альдегіди – первинних, кетони – вторинних.

Хімічні властивості. Висока хімічна активність альдегідів і кетонів обумовлена електронною будовою карбонільної групи, в якій зв'язок між атомами Карбону і Оксигену утворюється за рахунок двох пар електронів і здійснюється σ- і π-зв’язками. Чим більша полярність зв'язку > C = O, тим швидше відбувається нуклеофільне приєднання.

Для альдегідів і кетонів характерні реакції:

- приєднання;
- заміщення;
- окиснення;
- конденсації;
- полімеризації.

ІІ. ХІД РОБОТИ

Завдання 1. Добування альдегідів та кетонів.

Дослід 1. Одержати оцтовий альдегід. В пробірку налити 5 мл етилового спирту, додати 2 краплі 10 % розчину сульфатної кислоти та декілька кристалів двохромовокислого калію. Суміш підігріти на піщаній бані. Колір розчину зміниться від оранжевого до зеленого. Хром відновлюється. Спирт окислюється до альдегіду. Скласти рівняння реакції.

Дослід 2. Одержати ацетон. У суху пробірку з газовідвідною трубкою насипати третю частину об'єму пробірки сухого оцтовокислого кальцію, розподілити його по пробірці і нагріти на піщаній бані. Газовідвідну трубку опустити у пробірку з 3 мл води. Після закінчення реакції розчин ацетону розлити у дві пробірки для подальшого вивчення його властивостей. Записати рівняння реакції.

Завдання 2. Вивчення властивостей альдегідів та кетонів.

Дослід 1. Вивчення властивостей ацетону. На предметне скло наносять краплю нітропрусиду натрію, 2 краплі води, 1 краплю ацетону, 1–2 краплі лугу – з’являється червоне забарвлення, яке після додавання 1 краплі оцтової кислоти набуває вишнево-червоний відтінок (Якісна реакція на ацетон).

Дослід 2. Реакція з бісульфітом натрію.

Виконання реакції: досліджуваний альдегід чи кетон у вигляді водного розчину (чи в спирті) сильно збовтують із приблизно п'ятикратною кількістю розчину бісульфіту натрію, при цьому, звичайно, відбувається розігрівання. У

випадку формальдегіду продукт розчинення залишається в розчині. У більшості випадків бісульфітна сполука випадає у вигляді кристалів.

У пробірку налити 1 мл ацетону та 2 мл розчину бісульфіту натрію. Суміш охолодити. Якщо потерти скляною паличкою по стінках пробірки, випаде білий осад бісульфіту. Скласти рівняння реакції.

Дослід 3. Реакція з реактивом Толленса (якісна реакція на альдегіди).

Приготування реактиву Толленса: в добре вимиту пробірку вносять 2 мл розчину $AgNO_3$, 1 краплю NaOH, а потім по краплях, при тривалому струшуванні, доливають розчин амоніаку до повного розчинення осаду арґентум оксиду. Для підвищення чутливості реагенту слід уникати великого надлишку амоніаку. Готувати реагент слід безпосередньо перед використанням, оскільки при тривалому стоянні суміші без будь-яких зовнішніх дій може відбутися вибух внаслідок утворення гримучого срібла.

Виконання реакції: до реагенту додають декілька мл розчину альдегіду – формальдегіду або ацетальдегіду, одержаного в досліді 1 (Завдання 1). Випадає сіро-чорний осад срібла або стінки пробірки покриваються срібним дзеркалом, утворення якого можна прискорити слабим нагріванням. Цією реакцією можна окислити альдегіди до відповідних кислот. Кетони, як правило, в цю реакцію не вступають. Хімізм реакції формальдегіду з оксидом срібла.

Дослід 4. Реакція з реактивом Фелінга.

Реактив Фелінга: а) розчин 1 – розчиняють 35 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ у воді й об'єм розчину доводять до 500 мл; б) розчин 2 – розчиняють 175 г тартрату натрію і калію і 50 г натрію гідроксиду у воді й об'єм доводять до 500 мл (готує лаборант).

Однакові об'єми обох розчинів змішують незадовго перед використанням!

Виконання реакції: до 10 мл свіжоприготовленого реактиву Фелінга додають 0,25–0,5 г досліджуваної речовини, залишають стояти кілька хвилин в закритій пробірці, а потім обережно нагрівають. При наявності відновників (альдегідів) випадає червоний осад купрум(I) оксиду.

Аналогічний дослід виконати з ацетоном. Кетони, за винятком кетоспиртів і ароматичні альдегіди, як правило, не відновлюють реактив Фелінга.

Дослід 5. Реакція з реактивом Шиффа. У дві пробірки вносять по 2 краплі розчину фуксинсульфітної кислоти і додають в одну із них 2 краплі розчину формальдегіду, а в другу – 2 краплі розчину ацетальдегіду, одержаного в досліді 1 (Завдання 1). В першому випадку спостерігають фіолетове забарвлення, а в другому – рожево-фіолетове. Кетони не дають забарвлення.

<u>Дослід 6.</u> Реакція бензальдегіду з гідроксидом (реакція Канніцаро-Тіщенка). У пробірку налити 1 мл бензальдегіду і добавити при перемішуванні 5 мл 10 % спиртового розчину калію гідроксиду. З розчину випадають кристали бензойнокислого калію. Кристали відфільтрувати і перенести у пробірку, розчинити у 4 мл води. Добавити 1 мл розбавленої хлоридної кислоти. Випадають кристали бензойної кислоти. Хімізм реакції.

Питання для самоконтролю:

1. Написати структурні формули ізомерних альдегідів і кетонів загальної формули $C_5H_{10}O$. Назвати їх за систематичною номенклатурою.

2. Написати структурні формули альдегідів і кетонів: а) бутаналь; б) 2-метилпропаналь; в) пентаналь; г) 2,3-диметилбутаналь; д) 2-пентанон; е) 3-метил-2-бутанон.

3. Ненасичений альдегід акролеїн можна одержати: а) дегідратацією гліцерину; б) конденсацією формальдегіду з ацетиленом. Написати рівняння реакцій одержання акролеїну.

4. Написати рівняння реакцій, які характеризують хімічні властивості, загальні для масляного альдегіду і метилетилкетону.

5. Написати рівняння реакцій взаємодії оцтового альдегіду з: а) аміачним розчином гідроксиду аргентуму; б) хлоридом фосфору(V); в) гідросульфідом натрію.

6. Написати реакції окиснення бутанону, 2-метил-3-пентанону і 2,2-диметил-3-гексанону.

7. Отримайте: а) пропаналь і б) 2-буганон різними способами. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

8. Для альдегідів і кетонів характерні реакції нуклеофільного приєднання за карбонільною групою. Напишіть рівняння реакцій взаємодії пропаналю і пропанону (ацетону) з HCN. Яка зі сполук реагує з HCN легше?

9. Як хімічним методом розділити суміш 1-пентанолу, пентаналю і пентанової кислоти? Скласти рівняння реакцій.

10. Які продукти утворюються при окисленні: а) 2-пентанону; б) бутаналю? Хімізм процесів.

Лабораторна робота VI

КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ПОХІДНІ

Мета роботи: Засвоїти методи добування карбонових кислот та основні реакції, які відображують їх хімічні властивості.

Прилади і матеріали:

1. Водяна та піщана бані.
2. Синій та червоний лакмусові папір, метиленовий синій (1:5000 розчин).
3. Натрій ацетат (крист.).
4. Натрій карбонат (крист.).
5. Оксалатна кислота (насич. р-н).
6. Оцтова кислота.
7. Сульфатна кислота, 10 % та 0,2н розчин.
8. Кислоти: мурашина, оцтова, фумарова, оксалатна, молочна, бензойна, саліцилова, олеїнова кислота.
9. Розчин калію перманганату: 0,5 % та 0,1н.
10. Розчин натрію карбонату: 5 % та 0,5н.
11. Баритова вода, бромна вода (насич. р-н).
12. Мурашина кислота, 5 %.
13. Гідросульфіт натрію, 35 %.
14. Дифеніламін.
15. Етиловий спирт, 96 %.
16. Хлоридна кислота, 1н.
17. Калію дихромат (крист.).
18. Сіль винної кислоти, 10 %.
19. Ферум(II) сульфат, 10 %.
20. Гідроген пероксид, 30 %.
21. Натрій гідроксид 1н, калій гідроксид 2н.
22. Розчин яблучної, янтарної, лимонної і щавлевої кислоти,1 %.
23. Купрум(II) сульфат (розчин).
24. Купрум(II) гідроксид (розчин).
25. Хімічний посуд.

І. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

Карбонові кислоти – похідні вуглеводнів, які мають у складі молекул одну або декілька карбоксильних груп –COOH.

Хімічні властивості карбонових кислот визначаються:

- наявністю в молекулах карбонових кислот карбоксильної групи –COOH;
- карбонового радикала;
- замісників Гідрогену в радикалі.

Головні хімічні реакції, в які вступають карбонові кислоти, пов'язані з їх кислотними властивостями, що зумовлені:

- рухливістю атома Гідрогену карбоксильної групи;
- заміною групи –OH карбоксильної групи на різні атоми й атомні групи;
- реакціями карбонового радикала.

ІІ. ХІД РОБОТИ

Завдання 1. Методи добування карбонових кислот.

Дослід 1. Одержання оцтової кислоти. У пробірку насипати 0,5 г ацетату натрію та 2 мл 10 % розчину сульфатної кислоти. Закрити пробірку корком з газовідвідною трубкою. Кінець трубки опустити у пробірку з 2 мл дистильованої води. Суміш нагріти на піщаній бані. Виділення кислоти визначають по запаху та зміні кольору синього лакмусового папірця. Скласти рівняння реакції.

Дослід 2. Визначення, яка з кислот сильніша. В одну пробірку насипати 1 г CH_3COONa, в другу – 1 г Na_2CO_3. У першу пробірку налити 3 мл насиченого водного розчину оксалатної кислоти і суміш підігріти на піщаній бані. З'являється характерний запах оцтової кислоти. У другу пробірку налити 3 мл оцтової кислоти. Бурхливо виділяється вуглекислий газ. Відбуваються реакції витіснення слабких кислот більш сильними з їх солей. Зробити висновок, яка з кислот сильніша. Записати хімізм реакції.

Завдання 2. Відношення карбонових кислот до окиснення.

Дослід 1. Визначити різницю в окисленні карбонових кислот. У пробірки налити по 2 мл розчинів кислот: мурашиної, фумарової, оцтової, оксалатної, молочної. У кожну долити по 2 мл 10 % розчину H_2SO_4 та по 1 мл розчину $KMnO_4$. Суміші перемішати і підігріти. Спостерігати, як змінюється колір розчину $KMnO_4$. Там, де пройде окиснення кислоти, колір зміниться. Зробити висновок. Скласти рівняння реакції..

Дослід 2. Окиснення оксалатної кислоти марганцевокислим калієм. У пробірку помістити декілька кристалів оксалатної кислоти, декілька крапель 0,1 н розчину $KMnO_4$ та одну краплю 0,2 н розчину H_2SO_4. Пробірку закрити корком з газовідвідною трубкою, кінець якої опустити у пробірку з розчином баритової води. Суміш підігріти на піщаній бані. Розчин $KMnO_4$ знебарвлюється. У пробірці з вапняною водою утворюється осад карбонату. Записати рівняння реакції.

Дослід 3. Окиснення олеїнової кислоти перманганатом калію (реакція гідроксилювання). В пробірку вносять 1–2 краплі олеїнової кислоти, розчину карбонату натрію і розчину перманганату калію. Після нетривкого струшування, рожеве забарвлення зникає. Записати схему реакції:

Дослід 4. Приєднання брому по C = C зв'язку олеїнової кислоти. В пробірку вносять 3–4 краплі бромної води і краплю олеїнової кислоти – бромна вода знебарвлюється. Скласти схему реакції.

Дослід 5. Порівняти здатність до окиснення бензойної та саліцилової кислот. В одну пробірку налити 1 мл розчину бензойної кислоти, у другу – розчину саліцилової. В кожну пробірку додати: 1 мл 5 % розчину натрію карбонату та краплями, перемішуючи, 0,5 % розчин $KMnO_4$ до тих пір, доки перестане змінюватись забарвлення суміші. Зробити висновок.

Завдання 3. Якісні реакції на окремі карбонові кислоти.

Дослід 1. Мурашина кислота. До 1 мл розчину мурашиної кислоти додають 1 краплю розчину метиленового синього, нагрівають до кипіння і додають 1 мл розчину гідросульфіту натрію. При струшуванні пробірки розчин знебарвлюється тим швидше, чим більша концентрація мурашиної кислоти. Зробити висновок.

Дослід 2. Щавлева кислота. Відкриття у вигляді анілінового синього. Кристалик щавлевої кислоти сплавляють у полум'ї спиртівки у пробірці з невеликою кількістю дифеніламіну, дають охолонути і додають краплю спирту – з'являється синє забарвлення. Чутливість проби – 5 мкг. Інші кислоти не заважають визначенню. Зробити висновок.

Дослід 3. Молочна кислота. Нагрівають у пробірці декілька крапель молочної кислоти, 5 мл 1н HCl і декілька кристалів біхромату калію. Виділяється ацетальдегід, який чути по запаху (свіжі яблука). Зробити висновок та скласти схему реакції.

Дослід 4. Винна кислота. Змішують у пробірці 1 мл розчину винної кислоти або її солі, додають краплю розчину $FeSO_4$, декілька крапель H_2O_2 і надлишок лугу. З'являється фіолетове забарвлення, що зумовлено появою дигідроксималеїнової кислоти. Повторити дослід з яблучною, янтарною, лимонною і щавлевою кислотами. Всі ці кислоти, на відміну від винної, фіолетове забарвлення не утворюють. Зробити висновок та записати схему реакції.

Завдання 4. Одержання солей карбонових кислот.

Дослід 1. Одержати кислі та середні солі винної кислоти. У пробірку налити 2 мл винної кислоти, добавити 4–5 крапель розчину гідроксиду калію. Розчин КОН слід добавляти поступово краплями. Випадає кристалічний осад кислої солі. Обережно добавити ще 2–3 краплі розчину КОН. Осад розчиняється в результаті утворення середньої солі. Записати хімізм реакції. Одержаний розчин використати у наступному досліді.

<u>Дослід 2.</u> Взаємодія солі винної кислоти з гідроксидом міді. У пробірку налити 0,5 мл розчину купруму сульфату і 1 мл розчину купруму гідроксиду. У пробірку добавити 2 мл розчину з попереднього досліду – середньої солі винної кислоти. Осад розчиняється, забарвлюється в синій колір. Скласти рівняння реакції.

Питання для самоконтролю:

1. Написати структурні формули ізомерних кислот складу: а) $C_5H_{12}O_2$ (4 ізомери); б) $C_6H_{12}O_2$ (8 ізомерів). Назвати їх за систематичною номенклатурою.

2. Написати рівняння реакцій оцтової кислоти з такими речовинами: а) гідроксидом натрію; б) карбонатом магнію; в) оксидом кальцію; г) хлором; д) хлоридом фосфору.

3. Написати рівняння реакцій, які характеризують хімічні властивості масляної кислоти.

4. Мурашина кислота має властивості, які відрізняють її від усіх одноосновних кислот. Написати рівняння реакцій взаємодії мурашиної кислоти: а) з сульфатною кислотою; б) аміачним розчином гідроксиду арґентуму.

5. Написати рівняння реакцій прямого хлорування кислот: а) оцтової; б) пропіонової; в) масляної. Пояснити, з точки зору електронної теорії, переважне заміщення Гідрогену в α-положенні.

6. Встановити будову кислоти складу $C_5H_{10}O_2$, якщо відомо, що хлор з цією кислотою не взаємодіє.

7. Напишіть рівняння реакцій, що відбуваються: а) при нагріванні малонової кислоти; б) взаємодії її 1 моль з 2 моль етанолу; в) взаємодії продукту реакції «б» з натрій етилатом.

8. За допомогою малонового естеру отримайте кротонову кислоту.

9. З етаналю синтезуйте бурштинову кислоту $HOOC–CH_2–CH_2–COOH$.

10. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких з ацетатної кислоти можна отримати хлорангідрид, естер, амід і нітрил.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Тема І. НАСИЧЕНІ ТА НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

1. В якій реакції при одержанні насичених вуглеводнів довжина карбонового ланцюга збільшується:

а) гідрування; б) крекінгу; в) В'юрца; г) Кучерова.

2. Встановіть сполуку, в якій атом Карбону має найбільший позитивний заряд:

а) трихлорометан; б) тетрахлорометан; в) дихлорометан; г) метан.

3. З яких сполук в одну стадію можна одержати етан:

а) C_4H_{10}; б) C_2H_5COONa; в) CH_3Br; г) $C_2H_4(OH)_2$.

4. Виберіть рівняння, яке правильно характеризує хімічні властивості метану:

а) $CH_4 + HBr = CH_3Br + H_2$; б) $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$;

в) $CH_4 + HNO_3 = CH_3ONO_2 + H_2O$;

г) $3CH_4 + 8KMnO_4 = 3K_2CO_3 + 8MnO_2\downarrow + 2KOH + 5H_2O$.

5. Встановіть сполуку, яка утворюється при взаємодії розведеної нітратної кислоти з пропаном:

а) 1-нітропропан; б) 1-нітрогексан; в) 2-нітропропан; г) 2-нітрогексан.

6. Вкажіть іменну реакцію взаємодії алканів із розведеною нітратною кислотою при нагріванні під тиском з утворенням нітроалканів:

а) Кучерова; б) В'юрца; в) Коновалова; г) В'юрца-Фіттіга.

7. Яка головна ознака відрізняє ненасичені вуглеводні від інших вуглеводнів:

а) наявність кратних зв'язків карбон-карбон;

б) нестача атомів Гідрогену в порівнянні з алканами;

в) здатність приєднувати гідроген;

г) здатність до полімеризації.

8. Скільки існує спряжених дієнових сполук, які відповідають складу C_5H_8:

а) два; б) три; в) п'ять; г) тільки один – ізопрен.

9. Найпростіший вуглеводень із двома потрійними зв'язками називається:

а) диацетилен; б) диалкін; в) бутадієн; г) ізопрен.

10. Який вид ізомерії характерний для ацетиленових вуглеводнів:
а) ізомерія положення кратного зв'язку; б) ізомерія карбонового ланцюга;
в) цис – транс – ізомерія; г) оптична ізомерія.

11. Серед представлених речовин виберіть гомолог 3-метилбутину-1:
а) 2-метилгептин-4; б) гексадієн-1,3; в) пентин-2; г) циклопентен.

12. Серед представлених назв виберіть ту, яка відповідає ізомеру 4,4-диметилпентена-2:
а) 4-етилпентен-2; б) циклогексан;
в) гептадиен-1,3; г) 1,1-диетилциклопропан.

13. З якого спирту можна одержати бутен-2:
а) з бутанолу-1; б) з бутанолу-2;
в) з бутанолу-4; г) бутен-2 взагалі не можна одержати зі спирту.

14. Встановіть сполуку, на яку перетворюється пропін в умовах реакції Кучерова:
а) оцтовий альдегід; б) пропанова кислота; в) ацетон; г) 2-пропанол.

15. Продуктами окиснення етилену по Вагнеру є:
а) етанол; б) етиленгліколь; в) етилацетат; г) перекис етилену.

16. У результаті приєднання води до алкіну утворюється:
а) альдегід; б) ненасичений спирт;
в) альдегід у випадку ацетилену й кетон в інших випадках;
г) альдегід, якщо потрійний зв'язок знаходиться наприкінці ланцюга, і кетон в інших випадках.

17. Реакція приєднання води до алкенів протікає за механізмом:
а) каталітичної гідратації; б) нуклеофільного приєднання;
в) електрофільного приєднання; г) електрофільного гідрування.

18. З якою речовиною реагують алкіни, але не реагують алкени:
а) Br_2; б) H_2O; в) $KMnO_4$; г) $[Ag(NH_3)_2]OH$.

19. Встановіть сполуку, з якою гідроген хлорид взаємодіє за правилом Марковникова:
а) 2-бутін; б) 2-бутен; в) 1-бутен; г) 3-гексен.

20. Встановіть сполуку, в якій атом Карбону має найменший позитивний заряд:
а) дихлорометан; б) фторометан; в) дифторометан; г) хлорометан.

Тема ІІ. АРОМАТИЧНІ ВЕГЛЕВОДНІ

1. Вуглеводень є ароматичним, якщо він має:

а) плоский карбоновий ланцюг;

б) циклічний карбоновий ланцюг;

в) делокалізовану систему, що містить (4n + 2) π-електронів;

г) одночасно всі перераховані вище ознаки.

2. З якою речовиною реагують ароматичні вуглеводні й не реагують алкани:

а) O_2; б) Cl_2; в) HNO_3; г) C_2H_5Cl.

3. Бензен може реагувати з:

а) бромною водою; б) бромом на світлі;

в) розбавленою нітратною кислотою на світлі;

г) концентрованою нітратною кислотою в присутності концентрованої сульфатної кислоти.

4. З якою речовиною реагує толуен, але не реагує бензен:

а) H_2; б) Cl_2; в) HNO_3; г) $KMnO_4$.

5. Реакція толуену із хлором на світлі протікає за механізмом:

а) радикального приєднання; б) радикального заміщення;

в) електрофільного заміщення; г) нуклеофільного заміщення.

6. Яка речовина може вступати в реакції електрофільного приєднання й електрофільного заміщення:

а) $C_6H_5CH=CH_2$; б) $CH_2=CHCl$; в) C_6H_5Cl; г) $C_6H_5NO_2$.

7. Встановити сполуку, яка утворюється при окисненні толуену:

а) фенол; б) ацетон; в) бензенова кислота; г) бензен.

8. Вкажіть замісник, що є *мета*-орієнтантом:

а) –CHO; б) –OH; в) $–CH_3$; г) $–NH_2$.

9. Що означає термін «конденсовані ароматичні вуглеводні»:

а) вуглеводні, які за звичайних умов являють собою рідини або тверді речовини;

б) вуглеводні, які не розчиняються у воді;

в) вуглеводні, у молекулі яких два бензенових кільця мають два спільні атоми Карбону;

г) вуглеводні, які одержують із нафтового конденсату.

10. Встановіть формулу речовини А в ланцюгу перетворень: $CH_4 \rightarrow A \rightarrow C_6H_6$:

а) C_2H_4; б) C_2H_2; в) CH_3OH; г) CH_3Cl.

11. В яке положення буде вступати нітрогрупа при реакції ізопропілбензену $C_6H_5CH(CH_3)_2$ з концентрованою нітратною кислотою?

а) орто-; б) мета-; в) пара-; г) у бічний ланцюг.

12. Виберіть нітруючу суміш для нітрування бензену:

а) $H_2SO_{4(конц.)}$ та NO_2; б) NH_3 та $HNO_{2(конц.)}$;

в) $H_2SO_{4(конц.)}$ та $HNO_{2(конц.)}$; г) $H_2SO_{4(конц.)}$ та $HNO_{3(конц.)}$.

13. Назвіть найпростіший ароматичний вуглеводень, який не може вступати в реакції електрофільного заміщення:

а) 1,2,3-триметилбензен; б) гексаметилбензен;

в) тринітротолуен; г) гексаметилциклогексан.

14. Вкажіть умови одержання хлоробензену при взаємодії бензену з хлором:

а) опромінення; б) $H_2SO_{4(конц.)}$; в) каталізатор – Al_2O_3; г) каталізатор – $FeCl_3$.

15. Визначте основний продукт реакції нітробензену з Br_2 у присутності $FeCl_3$:

а) *о*-бромнітробензен; б) *м*-бромнітробензен;

в) *п*-бромнітробензен; г) 1,2-дибром-1-нітробензен.

16. Визначте основний продукт взаємодії бензену з нітратною кислотою у присутності сульфатної кислоти:

а) фенол; б) нітрофенол; в) толуен; г) нітробензен.

17. Встановити сполуку, яка утворюється при окисненні толуену:

а) фенол; б) ацетон; в) бензенова кислота; г) бензен.

18. Встановити сполуку, яка утворюється при повній гідрогенізації бензену:

а) гексан; б) гексен; в) циклогексан; г) циклогексен.

19. Вкажіть відмінність гомологів бензену від бензену:

а) полімеризуються; б) легко окислюються;

в) горять; г) вступають у реакції заміщення.

20. Вкажіть сполуку, яка здатна полімеризуватися:

а) стирен; б) етан; в) толуен; г) бензен.

Тема ІІІ. СПИРТИ. АЛЬДЕГІДИ. КЕТОНИ

1. Відновленням якої із зазначених сполук можна одержати бутанол-2:
а) бутаналь; б) бутанова кислота; в) бутанон-2; г) бутанон-1.

2. Якій з наведених властивостей сприяє наявність водневих зв'язків у спиртах:
а) дисоціація; б) асоціація; в) летючість; г) розчинність у воді.

3. Яку з наведених сполук, переважно, можна одержати внаслідок міжмолекулярної дегідратації етанолу в присутності сульфатної кислоти:
а) етилен; б) бутадієн-1,3; в) діетиловий етер; г) метилетиловий етер.

4. Який реагент використовують у якісній реакції на багатоатомні спирти:
а) натрій; б) купрум(II) гідроксид;
в) галогеноводневі кислоти; г) купрум сульфат.

5. Якою реакцією можна підтвердити рухливість атому Н у гідроксильній групі:
а) з Na; б) з бромом; в) з H_2SO_4; г) з NaOH.

6. Сфінгозин є:
а) багатоатомним спиртом;
б) високомолекулярним одноатомним спиртом;
в) аміноспиртом;
г) високомолекулярним циклічним спиртом.

7. Якісна реакція на гліцерол це:
а) взаємодія гліцеролу з натрієм;
б) взаємодія гліцеролу з нітратною кислотою;
в) взаємодія гліцеролу з $Cu(OH)_2$;
г) взаємодія гліцеролу з натрій гідроксидом.

8. Який продукт утворюється при взаємодії оцтової кислоти з пропанолом-1:
а) пропил форміат; б) етилпропіонат;
в) пропілацетат; г) метилпропіонат.

9. Який вираз вірно описує будову карбонільної групи:
а) карбонільна група містить подвійний зв'язок;
б) електронна густина в карбонільній групі зміщена до атому Оксигену;
в) атом Оксигену в карбонільній групі перебуває в стані sp-гібридизації;
г) атом Карбону карбонільної групи має частково позитивний заряд.

10. Дано три речовини: алкан, альдегід, спирт. Молекули всіх речовин містять однакове число атомів Карбону і розташовані в порядку збільшення температури кипіння. Вказати номер рядка. Яка причина збільшення температури кипіння?

а) алкан < альдегід < спирт; б) альдегід < алкан < спирт;

в) спирт < алкан < альдегід; г) алкан < спирт < альдегід.

11. Яку речовину можна використовувати для одержання альдегідів з первинних спиртів?

а) CuO; б) Na; в) P_2O_5; г) $KMnO_4$.

12. Визначити проміжну речовину X у двохстадійному синтезі ацетону за схемою: пропен → X → ацетон.

а) пропанол-1; б) пропін; в) 1,2-дібромпропан; г) пропанол-2.

13. Альдегіди й кетони одержують прожарюванням кальцієвих солей карбонових кислот. Визначити продукти при прожарюванні суміші ацетату й форміату кальцію?

а) ацетон; б) формальдегід;

в) суміш ацетону і формальдегіду;

г) суміш ацетону, ацетальдегіду й формальдегіду.

15. Які речовини слід використовувати для виявлення оцтового альдегіду в його суміші з іншими речовинами?

а) аміачний розчин оксиду срібла;

б) свіже виготовлений гідроксид міді(II);

в) водень; г) фуксинсульфатна кислота.

16. Яке мінімальне число яких реакцій необхідне для одержання ацетилену з ацетальдегіду?

а) одна реакція: пряма дегідратація;

б) дві реакції: окиснення до оцтової кислоти й відщіплення гідроген пероксиду;

в) дві реакції: реакція із PC_5 і дегідрогалогенування;

г) три реакції: відновлення до етанолу, дегідратація й дегідрування.

Напишіть рівняння реакцій.

17. Ацетон можна відрізнити від ізомерної йому карбонільної сполуки за допомогою…

а) реакції приєднання $NaHSO_3$; б) реакції гідрування;

в) індикатору; г) реакції з $Cu(OH)_2$.

Напишіть рівняння.

18. Яка з представлених карбонільних сполук має найбільшу активність у реакціях нуклеофільного приєднання?

а) CH_3–CH=O; б) CH_3–CO–CH_3;

в) CCI_3–CH=O; г) C_6H_5–CO–C_6H_5.

19. Назвіть продукт полімеризації реакції пропаналю по типу альдоля:

а) 4-гідроксо-2-метилгексаналь; б) 4-гідроксогексаналь;

в) 4-гідроксо-2-метилпентаналь; г) поліпропілен.

20. Для бензенового альдегіду C_6H_5CHO характерні реакції…

а) електрофільного приєднання й нуклеофільного заміщення;

б) радикального приєднання й відновлення;

в) електрофільного заміщення й нуклеофільного приєднання;

г) з розривом С–С-зв’язку.

Тема IV. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ПОХІДНІ

1. Як впливають різні компоненти карбоксильної групи один на одного?

а) група −ОН послабляє карбонільні властивості групи −С=О, а та у свою чергу послабляє гідроксильні властивості групи −ОН;

б) група −ОН зменшує позитивний заряд на атомі Карбону групи −С=О, а та у свою чергу зменшує міцність зв'язку О−Н;

в) група −ОН збільшує здатність групи −С=О до реакцій приєднання, а та у свою чергу підсилює кислотні властивості групи −ОН;

г) кожна група −ОН і −С=О збільшує полярність іншої групи.

2. Карбоксильна група −... електронів в... кислотах.

а) донор, ароматичних; б) донор, насичених аліфатичних;

в) акцептор, ароматичних; г) акцептор, насичених аліфатичних.

3. Як називається найпростіша карбонова кислота з розгалуженим карбоновим ланцюгом?

а) ізомасляна; б) 2-метилпропанова;

в) 3-метилпропанова; г) 2-метилбутанова.

4. Серед представлених речовин виберіть ті, які є ізомерами масляної (бутанової) кислоти:

а) 2-метилпропаналь; б) метилформіат;

в) етилацетат; г) 3-гідроксібутаналь.

5. Назвіть проміжну речовину Х в наступній схемі: етилен→Х→CH_3COOH

а) C_4H_{10}; б) CH_3CHO; в) CH_3COONa; г) C_2H_5OH.

6. Укажіть речовину, з якої не можна в одну стадію одержати пропіонову кислоту:

а) $CH_3CH_2CH_2OH$; б) $(CH_3CH_2CO)_2O$;

в) $CH_3CH=CH_2$; г) $CH_2=CHCH_2CH_3$.

7. Які ароматичні кислоти утворюються при окисненні всіх ароматичних вуглеводнів сполуки C_9H_{12}?

а) тільки бензенова; б) тільки бензенова, фталева й терефталева;

в) одна одноосновна, одна двохосновна й одна трьохосновна;

г) одна одноосновна, три двохосновні й три трьохосновні.

8. Яке із тверджень про силу карбонових кислот невірне?

а) сила кислот залежить від довжини карбонового ланцюга;

б) карбонові кислоти більш сильні кислоти, чим феноли;

в) усі карбонові кислоти слабкі;

г) електронодонорні замісники при карбоксильній групі збільшують кислотні властивості цієї групи.

9. З якою речовиною не реагує мурашина кислота?

а) із хлором; б) з толуєном;

в) з фенолятом натрію; г) з ізопропіловим спиртом.

10. З якою речовиною не реагує жодна карбонова кислота?

а) C_2H_5OH; б) NH_3; в) PCl_5; г) ацетат натрію.

11. Назвіть речовину, яка реагує з усіма сильними мінеральними кислотами, але не реагує із насиченими карбоновими кислотами.

а) бензен; б) гідрокарбонат натрію;

в) гідросульфіт натрію; г) ацетат натрію.

12. В якому ряді кисневмісні органічні сполуки розташовані в порядку послаблення кислотних властивостей?

а) пропанол-1, ацетилен, фенол;

б) мурашина кислота, етанол, метилфенол;

в) 1,1-дихлоретанол, 1-хлоретанол, етанол;

г) оцтова кислота, хлороцтова кислота, бромоцтова кислота.

13. Дано схему перетворень: $C_3H_6O_2 \rightarrow C_3H_5OC1 \rightarrow C_6H_{12}O_2$. Назвіть вихідну й кінцеву речовини:

а) пропіонова кислота, гексанова кислота;

б) пропіонова кислота, пропілпропіонат;

в) метилацетат, циклопентанкарбоновая кислота;

г) пропандіол, метилетиловий естер пропандіолу.

14. Яка з речовин не належить до функціональних похідних оцтової кислоти:

а) $CH_3{-}CO{-}Cl$; б) $CH_3{-}CO{-}CH_3$;

в) $CH_3{-}CO{-}O{-}C_2H_5$; г) $CH_3{-}CO{-}NH_2$.

15. Який реагент потрібно використовувати для того, щоб повністю етерифікувати всі гідроксильні групи в молекулі багатоатомного спирту?

а) карбонову кислоту;

б) естер карбонової кислоти й активного спирту;

в) метиламід карбонової кислоти;

г) ангідрид карбонової кислот.

16. Яку речовину сполуки $C_4H_8O_2$ в одну стадію можна перетворити в речовину сполуки $C_2H_4O_2$?

а) димер оцтової кислоти; б) $CH_3CH(CH_3)COOH$;

в) $HOCH_2CH{=}CHCH_2OH$; г) $CH_3COOCH_2CH_3$.

17. Виберіть клас сполук, які ізомерні карбоновим насиченим одноосновним кислотам:

а) естери; б) етери; в) альдегіди; г) двохатомні спирти.

18. Визначте сполуку, що є ізомером бутилацетату:

а) бутанова кислота; б) пентанова кислота;

в) оцтова кислота; г) гексанова кислота.

19. Естер мурашиної кислоти (етилформіат) можна відрізнити від ізомерного йому метилового естеру оцтової кислоти (метилацетату) за допомогою...

а) реакції «срібного дзеркала»; б) лужного гідролізу;

в) кислотного гідролізу; г) реакції ізомеризації.

20. Які дві речовини в реакції між собою утворюють етилацетат?

а) $C_2H_5OH + CH_3COCl$; б) $C_2H_6 + CH_3COOCl$;

в) $C_2H_5COOH + CH_3OH$; г) $C_2H_5OH + (CH_3CO)_2O$.

Тема V. ВУГЛЕВОДИ. ЛІПІДИ

1. Вкажіть функціональні групи, які містить глюкоза:
а) карбоксильна і карбонільні; б) альдегідні і гідроксильна;
в) альдегідна і гідроксильні; г) карбоксильна і аміногрупа.

2. Вкажіть вуглеводні, з залишків яких складається молекула сахарози:
а) мальтоза і лактоза; б) дві молекули глюкози;
в) дві молекули фруктози; г) глюкоза і фруктоза.

3. Вкажіть вуглеводні, із залишків яких складається молекула крохмалю:
а) α-глюкоза; б) β-глюкоза; в) α-фруктоза; г) β-фруктоза.

4. Вкажіть процес, у результаті якого в природі утворюється крохмаль:
а) фотосинтез; б) гідратація; в) бродіння; г) кристалізація.

5. Визначте групу вуглеводів, представником яких є целюлоза:
а) моносахариди; б) дисахариди; в) трисахариди; г) полісахариди.

6. Виберіть реагент, з яким взаємодіє глюкоза:
а) водний розчин калій перманганату; б) бромна вода;
в) водний розчин купрум(II) гідроксиду; г) вода.

7. Встановіть сполуку, що є ізомером глюкози:
а) сахароза; б) крохмаль; в) фруктоза; г) гліцерин.

8. Яке визначення ліпідів найбільш придатне?
а) сполуки типу естерів органічних кислот і спиртів;
б) речовини, нерозчинні у воді, але розчинні в органічних розчинниках;
в) складні сполуки спиртів і не спиртових речовин;
г) вищі жирні кислоти.

9. Чим відрізняються гліцериди від негліцеридів?
а) не гліцериди – складні ефіри, ЖК спиртів і гліцеролу;
б) різняться складом ЖК;
в) не гліцериди містять крім гліцеролу і ЖК також азотисті основи, фосфатну кислоту, вуглеводи тощо;
г) до складу гліцеридів входить триатомний спирт гліцерол, до складу не гліцеридів – інші спирти.

10. Чим відрізняються складні ліпіди від простих?
а) прості ліпіди складаються з спирту і ЖК, складні – з інших сполук;
б) прості ліпіди містять крім спирту і ЖК фосфор і сірку;

в) прості ліпіди не містять нітрогену, складні мають азотисті радикали;

г) ліпіди поділяються на прості та складні.

11. Які сполуки належать до гліцеридів?

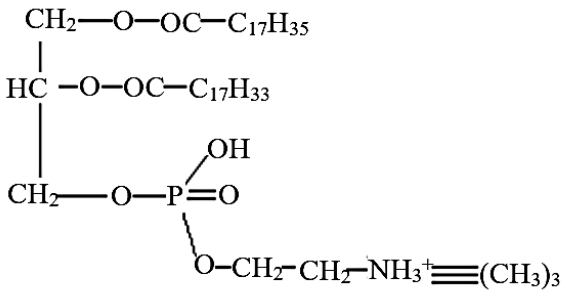
а) нейтральні жири, сфінгоміеліни;

б) фосфоацилгліцериди, гліколіпіди;

в) фосфоацилгліцериди, нейтральні жири;

г) фосфоацилгліцериди, стерини.

12. Який ліпід має таку формулу?



а) нейтральні жири; б) фосфоліпід; в) цереброзид; г) сульфоліпід.

13. За якими ознаками каротиноїди, стероїди і вітаміни D і E відносяться до похідних ліпідів?

а) вони мають загальні фізико-хімічні властивості, у природі існують поряд з ліпідами;

б) вони є естерами спиртів і ЖК;

в) ці речовини виконують біологічні функції ліпідів;

г) вони утворюються в процесі внутріклітинного ліпідів у організмі.

14. Що спільного в будові нейтральних жирів і восків?

а) не мають нічого спільного в будові;

б) належать до простих ліпідів і мають спирт і ЖК;

в) мають у своєму складі ЖК;

г) ліпіди не мають додаткових компонентів.

15. Які ЖК найчастіше входять до складу нейтральних жирів?

а) масляна, деценова, стеаринова, пальмітинова, олеїнова, лінолева, ліноленова, арахідонова;

б) молочна, піровиноградна, пропіонова, валеріанова, капронова, каприлова;

в) оцтова, масляна, валеріанова, розгалужені та циклічні;

г) розгалужені, циклічні (17 і 19 С), гідроксижирні, кислоти з ланцюгом довжиною до 26 атомів С.

16. Яку роль відіграють фосфоліпіди?

а) енергетичну і запасного матеріалу;

б) попередники простагландинів та інших гормонів;

в) компоненти біологічних мембран;

г) складова частина цитозолю.

17. Чим відрізняються фосфоліпіди від тригліцеридів?

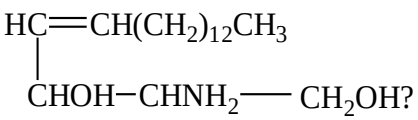
а) заміщенням в тригліцериді однієї ЖК фосфорною кислотою, зв'язаною з азотистою основою;

б) наявністю азотистої основи в тригліцериді;

в) наявністю додаткової азотовмісної групи;

г) наявністю фосфату в складі тригліцериду (L-фосфатидна кислота).

18. До якого класу сполук належить сфінгозин?



а) спирти; б) аміни; в) аміноспирти; г) амінокислоти.

19. Які ліпіди є складними?

а) фосфоацилгліцериди, естери спиртів і ЖК.

б) стерини, стероїди, цереброзиди та гангліозиди.

в) стероїди, каротиноїди, вітаміни ліпідної природи.

г) фосфоацилгліцериди, цереброзиди та гангліозиди.

20. Які функції виконують ліпіди?

а) енергетичну, резервну, захисну; б) енергетичну, резервну, пластичну;

в) енергетичну, резервну, пластичну, каталітичну, імунно-специфічну, захисну;

г) резервну, пластичну, каталітичну, імунно-специфічну, захисну, енергетичну.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ЛЕКЦІЯ І

ТЕМА: ВСТУП. ПРЕДМЕТ І ЗАВДАННЯ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Мета: Сформувати уявлення про основні види та методи, що використовуються в сучасних дослідженнях аналітичної хімії.

Навчальні питання:

1. Предмет і завдання аналітичної хімії. Структура сучасної аналітичної хімії.
2. Класифікації видів аналізу.
3. Методи аналітичної хімії.
4. Аналітичний сигнал. Біо- і хемосенсори.
5. Значення аналітичної хімії для біотехнологічних виробництв.

1. Предмет і завдання аналітичної хімії. Структура сучасної аналітичної хімії.

Аналітична хімія – наука про методи й способи ідентифікації хімічних сполук, принципи визначення хімічного складу речовин і їх хімічної структури. Вона розробляє теоретичні основи методів аналізу, визначає межі їх застосування, метрологічні й інші характеристики, пропонує способи аналізу різних об'єктів. Методи аналітичної хімії використовують у різних галузях науки й техніки, у тому числі і біотехнології. Аналітична хімія – це не тільки аналіз, це широка галузь знань, наука про визначення хімічного складу речовини, незалежно від того, якими методами або способами виконане це визначення. Кожна галузь господарства більшості країн має прикладну аналітичну службу, яка займається визначенням якості сировини й продукції відповідної до галузі. Аналітична хімія є не тільки частиною хімії, але й тісно пов'язана з іншими науками, особливо з фізикою, а також з технікою. На основі принципів і закономірностей цих дисциплін аналітична хімія створює методи аналізу.

Предмет аналітичної хімії − розробка методів аналізу: ідентифікації й виявлення, визначення й поділу хімічних елементів, їх сполук, а також методи встановлення хімічної будови сполук.

Завдання аналітичної хімії:

1. З'ясування природи речовини (органічне або неорганічне).
2. Установлення форми знаходження окремих складових (іони, молекули атоми) і ступеня окиснення елементів.

3. Визначення сполуки й вмісту головного (основного) компонента й сторонніх у ньому домішок, а також мікродомішок в особливо чистих об'єктах різного біологічного, сільськогосподарського та іншого походження.
4. Встановлення формули невідомої сполуки.
5. Встановлення структурних елементів і будови сполуки.

Структура сучасної аналітичної хімії.

Можна виділити **три функції аналітичної хімії** як галузі знань:

1. Розв'язок загальних питань аналізу (наприклад, розвиток його метрології).
2. Розробка аналітичних методів.
3. Розв'язок конкретних завдань аналізу (наприклад, створення аналітичної хімії пестицидів).

Аналіз – це метод дослідження, заснований на розкладанні даного складу речовини на більш прості складові частини й наступним визначенням цих складових частин особливими способами. Протилежністю аналізу в хімії є синтез – одержання складної речовини з менш простих речовин.

Завдання аналітичної хімії – встановлення якісного і кількісного складу сполуки речовини або суміші речовин. Відповідно до цього аналітична хімія складається із двох розділів – якісного й кількісного аналізу.

Якісний аналіз вирішує питання про те, з яких компонентів складається аналізований об'єкт, а ***кількісний*** – про кількісний вміст кожного або всіх компонентів, які входять до складу досліджуваного об'єкта. Якісний аналіз відповідає на запитання так/ні або свідчить про позитивний або негативний результаті аналізу. Тобто якісний аналіз установлює чи є присутньою або не є присутньою в аналізованому зразку певна речовина. По техніці виконання якісний аналіз ділять на дробний і систематичний. При ***дробному аналізі*** вдається створити умови для селективного виявлення тільки одного елементарного об'єкта на тлі решти. Коли досить специфічні реакції відсутні й не можна підвищити їх специфічність яким-небудь способом, застосовують ***систематичний аналіз***, для чого розробляється певна послідовність реакцій виявлення. До виявлення кожного іона приступають лише після того, як усі інші іони, що заважають його виявленню (тобто також реагуючі із застосовуваним реагентом), будуть попередньо визначені й вилучені з розчину

Кількісний аналіз дозволяє встановити кількісний вміст усіх або окремих компонентів, тобто відповідає на запитання «скільки?». При визначенні мікродомішок межа між цими видами аналізу часом стирається.

2. Класифікації видів аналізу:

а) за *способом проведення*:

- валовий – локальний;
- деструктивний – недеструктивний;
- контактний – дистанційний;
- дискретний – безперервний.

б) за *масштабом роботи, об'ємом або масою проби*:

- макроаналіз (для аналізу потрібно 0,1 г речовини й більше);
- напівмікроаналіз (0,1…0,01 г);
- мікроаналіз (0,01…10^{-3} г);
- ультрамікроаналіз (10^{-6} г);
- субмікроаналіз (10^{-9} г).

в) за *природою часток, що визначаються:*

- ізотопний аналіз, наприклад, визначення дейтерієвої води у звичайній воді. Ізотопний аналіз необхідний при дослідженні штучних елементів;
- елементний (атомно-іонний): з яких елементів складається даний об'єкт, яка їхня концентрація або кількість;
- структурно-груповий (функціональний): визначення функціональних груп, тобто окремих груп органічних сполук – карбоксильної, гідроксильної, аміногрупи й інші,
- молекулярний: виявлення й визначення хімічних сполук. Типовим прикладом є аналіз суміші газів, наприклад, визначення в повітрі основних компонентів (нітроген, оксиген, діоксид карбону, інертні гази, озон і таких домішок, як оксиди нітрогену або сульфуру);
- речовинний: визначають, у якій формі присутній компонент, що цікавить нас, в аналізованому об'єкті і який вміст цих форм. Наприклад, у якому ступені окиснення присутній елемент (арсен(III) або (V)) або в якому хімічному стані присутній елемент, наприклад, мідь у мінералі може бути у вигляді оксиду або сульфіду або суміші цих сполук.
- фазовий: аналіз включень у неоднорідному об'єкті, наприклад у мінералах. Так, сульфід і оксид міді не розподілені в мінералі гомогенно, а утворюють окремі фази.

3. Методи аналітичної хімії.

Завдання аналітичної хімії вирішуються за допомогою різних методів. В аналітичній хімії існують *методи поділу* й *методи визначення.*

Основним **завданням методів поділу** є відділення, компонентів, що заважають, або виділення обумовленого компонента у вигляді, придатному для якісного визначення. У деяких випадках методи поділу й визначення настільки тісно пов'язані між собою, що складають єдине ціле. Представником таких методів є газова хроматографія. У процесі хроматографії суміш розділяється на компоненти і кількісно визначається вміст компонентів. Такі методи аналізу називають *гібридними.*

Методи визначення можна класифікувати, ґрунтуючись на властивості речовини, яка покладена в основу визначення. Якщо виміряється маса осаду, метод називається *гравіметричним*, якщо визначається інтенсивність фарбування розчину, – *фотометричним*, або *спектрофотометричним*, а якщо величина ЕРС, – *потенціометричними* і т. ін.

Методи визначення можна класифікувати на: хімічні, фізичні й фізико-хімічні.

Хімічні методи базуються на хімічних реакціях. Хімічні процеси, використовувані з метою аналізу, називають **аналітичними реакціями.** Речовини, що викликають хімічні перетворення, називаються **реактивами** або **реагентами.** До хімічних (класичних) методів аналізу відноситься *гравіметричний і титриметричний*.

Фізичні методи засновані на фізичних явищах і процесах. Фізичні методи аналізу – це методи, які дозволяють визначити сполуку речовини, не вдаючись до використання хімічних реакцій. Фізичні методи засновані на вимірі яких-небудь параметрів системи (оптичних, електричних, магнітних, теплових), які є функцією сполуки. До фізичних методів аналізу відносяться спектральний, люмінесцентний, рентгеноструктурний, мас-спектрометричний методи аналізу. Наприклад, у спектральному аналізі досліджують спектри випромінювання, що виникають при внесенні речовини в полум'я пальника, електричної дуги. По наявності в спектрі ліній, характерних для даних елементів, судять про присутність цих елементів у досліджуваній речовині, а по яскравості ліній – про їхній кількісний вміст.

Фізико-хімічні методи аналізу засновані на вивченні фізичних явищ, які відбуваються при хімічних реакціях. Наприклад, колориметрія використовує явище зміни кольору розчину в ході хімічних реакцій, кондуктометрія – зміну електропровідності і т. ін. Фізико-хімічні методи аналізу набули широкого застосування в науково-дослідних і виробничих лабораторіях. Ці методи характеризуються високою чутливістю й швидким виконанням аналізу. При виконанні аналізів фізико-хімічними методами точку еквівалентності (кінець реакції) визначають не візуально, а за допомогою приладів, які фіксують зміну фізичних властивостей досліджуваної речовини в точці еквівалентності. Для

цієї цілі, зазвичай, застосовують прилади зі складними оптичними й електричними схемами, що дозволяють із великою точністю вимірювати значення певних параметрів, що характеризують ті або інші властивості речовини. Тому ці методи одержали назву *методів інструментального аналізу*.

До них належать:

1. *Оптичні методи*:

а) спектральний (про присутність того або іншого елемента судять по наявності в спектрі ліній, характерних для цього елемента);

б) люмінесцентний (флуоресцентний) – використовують світіння досліджуваного об'єкта, що виникає під дією ультрафіолетових променів;

в) рефрактометричний аналіз заснований на залежності між показником заломлення, концентрацією розчиненої речовини і її молекулярною будовою.

2. *Радіометричний аналіз* заснований на вимірі радіоактивного випромінювання того або іншого елемента.
3. *Рентгеноструктурний аналіз* використовує рентгенівські промені для вивчення будови речовин.
4. *Мас-спектрометричний аналіз* дозволяє визначати масу окремих іонізованих атомів, молекул і радикалів за допомогою спеціальних приладів – мас-спектрометрів.
5. *Колориметричний метод* заснований на порівнянні інтенсивності фарбування досліджуваного й стандартного розчинів.
6. *Кондуктометричний* – вимірюють електропровідність розчину, у якому протікає реакція.
7. *Потенціометричний* – вимірюють потенціал електрода, що перебуває в досліджуваному розчині.
8. *Полярографічний метод* ураховує зміну сили струму з ростом напруги при електролізі аналізованого розчину в спеціальному приладі – полярографі.
9. *Хроматографічні методи* – засновані на поділі компонентів між двома фазами – рухливій і нерухливій.

Фізико-хімічні методи дозволяють вести в дослідженнях, зокрема, і біотехнологічних безперервний контроль сировини, напівфабрикатів і готових виробів. Найбільше практичне значення мають оптичні й хроматографічні методи аналізу.

4. Аналітичний сигнал. Біо- і хемосенсори.

Аналітичний сигнал – це будь-який прояв хімічних або фізичних властивостей речовини, яку можна використовувати для встановлення якісного

складу аналізованого об'єкта або для кількісної оцінки компонентів, що знаходяться в ньому. Це фундаментальна характеристика речовини, така, як заряд ядра атома, атомна маса й інші. Аналітичний сигнал – носій як якісної, так і кількісної інформації.

Класифікація аналітичних сигналів:

Фізичні сигнали

Наприклад, поглинання світлового випромінювання речовинами при високих температурах. У результаті цього спостерігається *спектр*. Положення лінії в спектрі, яке можна охарактеризувати довжиною хвилі λ або частотою ν, указує на присутність того або іншого елемента. Наприклад, попадання повареної солі на газовий пальник на кухні веде до фарбування полум'я в жовтий колір. Довжина хвилі світла є якісною інформацією й свідчить про наявність у повареній солі натрію. У той же час інтенсивність лінії випромінювання (*I*) дає інформацію про кількість. До фізичних аналітичних сигналів відносяться температури плавлення речовини (характеристика – $t_{пл}$), кипіння ($t_{кип}$), обертання площини поляризації світла (показник заломлення) тощо.

Хімічні сигнали

Наприклад, випадання осаду – це якісний аналітичний сигнал, а його маса – це кількісний сигнал. До хімічних сигналів відносяться також зміна кольору, виділення газу, зміна температури розчину тощо.

Приведемо приклади хімічних аналітичних сигналів:

$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2\downarrow$ – випадає жовтий осад;

$Co^{2+} + 4SCN^- \rightarrow [Co(SCN)_4]^{2-}$ – поява блакитного забарвлення розчину в присутності етанолу. Це свідчить про те, що для проявлення окремих сигналів необхідно створювати особливі умови.

$Fe^{3+} + 4SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_4]^-$ – криваво-червоне забарвлення розчину. Іноді аналітичний сигнал не проявляється або зникає в присутності деяких речовин. Наприклад, якщо додати в криваво-червоний розчин роданідного комплексу заліза фторид-іони, відбудеться знебарвлення:

$[Fe(SCN)_4]^- + 6F^- \rightarrow FeF_6^{3-} + 4SCN^-$.

Не з'явиться також червоне фарбування розчину, якщо перед додаванням роданіда амонію в розчин солі заліза(III) увести фосфати-іони. Це явище придушення аналітичного сигналу називається ***маскуванням.***

Сигнал, який відрізняється від інших високої селективністю, отримано при визначенні нікелю(II) за допомогою органічного реактиву, запропонованого в 1905 р. Л. А. Чугаєвим. Хімічний реактив називається диметилгліоксим (позначається H_2Dm) або реактив Чугаєва:

$Ni^{2+} + 2H_2Dm + 2NH_3 \rightarrow Ni(Hdm)_2\downarrow + 2NH_4^+$ – утворюється осад диметилгліоксимата нікелю(II) рожевого кольору.

Біологічні сигнали

Ці аналітичні сигнали часто використовують для загального токсикологічного контролю об'єктів навколишнього середовища, тобто для біотестування. До біологічних сигналів відносяться:

- швидкість споживання кисню мікроорганізмами;
- зміна фотосинтетичної активності й флуоресценції водоростей;
- зміна рухової активності, частоти подиху й серцебиття дафній;
- зміна статичного стану медичної п'явки на динамічне й інше.

Біологічні аналітичні сигнали часто використовують у моніторингу.

Моніторинг – спеціальна інформаційно-аналітична система спостереження, контролю й оцінки стану природного середовища.

Одним з нових напрямків в аналітичній хімії є використання мікроелектроніки й комп'ютерів. Цей напрямок містить у собі розробку хемо- і біосенсорів. ***Хімічний сенсор*** – це невелике обладнання, здатне безупинно визначати концентрацію хімічних складових у рідинах або газах і перетворювати цю інформацію в електричний або оптичний сигнал у режимі реального часу.

Біосенсори – це безреагентна система, що містить специфічну до обумовленої речовини поверхню, покриту біомолекулами, що розпізнають молекулярні ділянки або їх аналоги. Біосенсори можна порівняти з біорецепторами (датчиками живого організму), які перетворюють усі типи сигналів з навколишнього середовища в електричні. В основі біосенсорів лежать ферменти – біологічні каталізатори. Фермент каталізує тільки один тип реакцій або тільки одну реакцію взагалі.

Наприклад, датчик кисню (спеціальний кисневий електрод Кларка). Електрод покритий плівкою, що містить фермент глюкозоксидазу. У присутності кисню можливе протікання реакції:

$$\text{глюкоза} + O_2 + H_2O \xrightarrow[\text{глюкозоксидаза}]{\text{каталізатор}} \text{глюконова кислота} + H_2O_2.$$

Чим більше глюкози в розчині, тим більше кисню витрачається й тим менше струм у ланцюзі.

5. Значення аналітичної хімії.

Істотне значення мають досягнення аналітичної хімії в розвитку галузей промисловості й народного господарства, пов'язаних з новою технікою – застосуванням атомної енергії, розвитком ракетобудування й промисловості жаростійких сплавів, електронікою й промисловістю напівпровідникових

матеріалів. Аналітична хімія не тільки забезпечила ці області ефективними методами аналізу, але й послужила основою розробки багатьох нових технологічних процесів.

Аналітична хімія також має величезне практичне значення в біотехнологічних дослідженнях, вона створює засоби для хімічного аналізу й забезпечує його проведення – у цьому її головне призначення. Без ефективного хімічного аналізу неможливе функціонування провідних галузей сільського господарства, систем охорони природи і т. ін. Аналіз забезпечує контроль багатьох біотехнологічних процесів, якості продукції, лікарських препаратів, контроль навколишнього середовища і т. ін.

За допомогою методів аналітичної хімії здійснюється аналіз сільськогосподарської сировини й готової продукції, контроль біотехнологічних процесів у багатьох галузях промисловості, хімічне дослідження речовин.

Завдання підвищення врожайності сільськогосподарських культур і тісно пов’язана з вивченням сполук ґрунтів, визначення у них макро- і мікроелементів, з аналізом добрив і сільськогосподарських засобів захисту рослин, а також з постійним контролем якості продукції рослинництва.

Велике значення для сільського господарства має кількісний аналіз. Витрати різних хімічних сполук (вапняку, гіпсу, нітратних, фосфорних, калійних добрив тощо) на одиницю площі розраховують виходячи з хімічного складу ґрунту.

Помітно зросла роль аналітичної хімії у зв’язку з тим, що більше уваги стало приділятися стану навколишнього середовища й контролю над її забрудненням, контролю над технологічними викидами, стічними водами.

Знання аналітичної хімії необхідно при вивченні спеціальних дисциплін: біотехнології, ґрунтознавства, загального землеробства, агрохімії, фізіології рослин, мікробіології, хімічного захисту рослин, процесів переробки продукції сільського господарства. Таким чином, методами аналітичної хімії користуються всі галузі сільськогосподарських наук.

ЛЕКЦІЯ ІІ

ТЕМА: ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА, ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ ТА ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ І–ІІІ АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

Мета: Сформувати уявлення про основи та можливості аналітичної хімії, засвоїти основні поняття, що використовуються в якісному аналізі; засвоїти принципи визначення катіонів І–ІІІ аналітичних груп.

Навчальні питання:

1. Техніка виконання якісних аналітичних реакцій.
2. Класифікація катіонів. Групові реагенти.
3. Перша аналітична група катіонів: NH_4^+, Na^+, K^+.
4. Катіони ІІ аналітичної групи. Дія групового реагента. Реакції виявлення катіонів Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}.
5. Катіони ІІІ аналітичної групи. Дія групового реагента. Реакції виявлення катіонів Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}.

1. Техніка виконання якісних аналітичних реакцій.

Аналітичні реакції виконують сухим або мокрим способом. В першому випадку досліджувану пробу і аналітичний реагент беруть в твердому стані і нагрівають до високої температури. До таких реакцій відносять:

- *реакцію забарвлення полум'я* – леткі солі деяких металів на платиновому або ніхромовому дроті вносять в безбарвну частину полум'я газового пальника і спостерігають його забарвлення в характерні кольори;

Реакції, які виконуються сухим способом, носять допоміжний характер. Їх зазвичай використовують в попередніх дослідженнях.

Реакції, які виконуються *мокрим способом*, є основними в якісному аналізі. Вони супроводжуються *зовнішнім ефектом:* зміною забарвлення розчину, утворенням або розчиненням осаду, виділенням газу.

Аналітичні якісні реакції між електролітами проходять зазвичай в водних розчинах, тому їх записують в скороченій іонній формі за наступними правилами:

- для сильних електролітів записують тільки ті іони, які призводять до утворення малорозчинної сполуки, слабкого електроліту або газоподібного продукту, наприклад:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow;$$

- слабкі електроліти, малорозчинні і газоподібні речовини записують в молекулярній формі, наприклад:

$$BaCO_3\downarrow + 2CH_3COOH \rightarrow Ba^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Вимоги до реакцій якісного аналізу:

1. Протікати швидко, практично миттєво.
2. Реакція повинна супроводжуватися видимим ефектом: утворення характерного осаду, виділення газу, поява або зникнення кольору в розчині.
3. Бути практично незворотною, тобто протікати в одному напрямку.
4. Реакції повинні бути *специфічними або вибірковими і відрізнятися високою чутливістю. Чутливістю реакції* називають саму найменшу концентрацію іонів, яку можливо виявити за допомогою даної реакції.

Аналітичні реакції, які використовують для якісного аналізу, поділяють на *специфічні і неспецифічні, або селективні*.

Специфічною реакцією *на певні іони називають реакцію, яка дозволяє визначити ці іони в умовах досліду в присутності інших іонів без попереднього їх виділення.*

Реакцію, яка дає аналітичний ефект в присутності обмеженого числа іонів, називають ***неспецифічною,*** або *селективною*. Специфічних реакцій в якісному аналізі небагато, тому частіше використовують неспецифічні, або селективні, які потребують спеціальних методів усунення впливу інших речовин, що заважають і є присутніми в пробі. Цього досягають розділенням системи на складові частини (частіше осад і розчин), щоб при цьому іони, що заважають визначенню певних іонів, знаходилися в іншій фазі.

У відповідності з цим розрізняють два методи якісного аналізу:

- *дробний*. В дробному аналізі вміст проби, що аналізується, визначають *специфічними* в певних умовах реакціями, які дозволяють визначити *досліджувані іони в присутності інших іонів.* Виконання дробного аналізу проводять в два етапи: спочатку за допомогою різних реакцій ліквідують вплив компонентів, що заважають, а потім виявляються певні іони;

- *систематичний,* складається з того, що складну суміш іонів спочатку розділяють за допомогою так званих *групових реагентів* на декілька окремих груп. Потім в рамках кожної з них виявляють окремі іони певними *характерними реакціями.* Розділяють іони на групи и виявляють їх в кожній групі в певній послідовності. Груповий реагент на певну аналітичну групу специфічно реагує з іонами даної групи.

Якісний аналіз неорганічних речовин

Якісний аналіз катіонів

Якісний аналіз неорганічних сполук дозволяє встановити вміст як індивідуальних неорганічних речовин, так і їх сумішей.

Якісний аналіз неорганічних сполук поділяють *на аналіз катіонів і аніонів.* У більшості випадків при проведенні аналізу катіонів присутність одних іонів заважає виявленню інших, так як специфічних реакцій на окремі іони немає. В зв'язку з цим, виявлення іонів часто проводять за допомогою *систематичного ходу аналізу.* Аналіз аніонів (за винятком особливих випадків) частіше виконують *дробним методом.*

2. Класифікація катіонів. Групові реагенти.

Існує декілька методів систематичного ходу аналізу катіонів: сірководневий, амонійно-фосфатний, кислотно-лужний тощо.

Історично першим є ***сірководневий метод аналізу***, який був запропонований в 1871 році М. О. Меншуткіним. Головним недоліком цього методу є застосування високотоксичного *сірководню.* В зв'язку з цим, в останній час частіше застосовують *кислотно-основний* метод, заснований на різній розчинності гідроксидів і деяких солей, утворених цими катіонами і сильними кислотами (Таблиця 1).

Таким чином, груповий реагент у аналізі катіонів використовують для виявлення аналітичної групи і відокремлення катіонів цієї групи від катіонів інших аналітичних груп.

При систематичному аналізі складну суміш, насамперед, розподіляють на окремі групи катіонів і аніонів, користуючись **груповим реагентом**. Після поділу в кожній групі виявляють послідовно окремі катіони й аніони за допомогою *характерних реакцій.* Звичайно користуються *систематичним аналізом,* тому що він є більш зручним і надійним, ніж дробний, особливо при дослідженні складних систем.

Аналітичні групи катіонів

Розподіл катіонів на аналітичні групи *базується на їх реакції на різні аніони.* Відповідно до кислотно-основної класифікації катіони поділяються на *шість* аналітичних груп за їх реакцією на кислоти (HCl, H_2SO_4) і луги (NaOH, NH_4OH), що є *груповими реагентами.*

Перша група катіонів не має групового реагенту. Катіони першої групи Na^+, K^+, NH_4^+ не осаджуються мінеральними кислотами та лугами і тому залишаються в розчині після видалення з нього катіонів усіх інших груп.

Друга група катіонів має груповий реагент HCl. Катіони другої групи Ag^+, Pb^{2+} осаджуються хлоридною кислотою:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow.$$

Третя група катіонів має груповий реагент H_2SO_4. Катіони третьої групи Ca^{2+}, Ba^{2+} осаджуються сульфатною кислотою:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow.$$

Таблиця 1

Поділ катіонів на аналітичні групи за кислотно-лужною класифікацією

Характеристика групи	Хлориди, сульфати і гідроксиди, добре розчинні у воді	Хлориди, які не розчиняються у воді	Сульфати, які не розчиняються у воді і кислотах	Амфотерні гідроксиди, що не розчиняються у воді, але розчиняються у NaOH (надл.)	Гідроксиди, які не розчиняються у воді, але розчиняються у NaOH і NH_4OH (надл.)	Гідроксиди, які не розчиняються у воді, у NaOH (надл.), але розчиняються у NH_4OH (надл.)
Групи катіонів	Перша група	Друга група	Третя група	Четверта група	П’ята група	Шоста група
Назви катіонів	K^+, Na^+, NH_4^+	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}	Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}	Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}	Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}
Груповий реагент	Немає	Розчин HCl	Розчин H_2SO_4	Надлишок розчину NaOH	Надлишок розчину аміаку	Надлишок розчину аміаку
Характеристика одержаних сполук	–	Осад $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2	Осад $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$	Фільтрат AlO_2^-, CrO_2^-, ZnO_2^{2-}, SnO_2^{2-}	Осад $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_4$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$	Фільтрат $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$

Четверта група катіонів характеризується використанням у ролі групового реагенту *надлишкової кількості лугу.* Катіони четвертої групи Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+} утворюють з лугом амфотерні гідроксиди, що розчиняються в його надлишку:

$$Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2\downarrow;$$
$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \Leftrightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O.$$

П'ята група катіонів має груповий реагент *луг.* Катіони п'ятої групи Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Sb^{3+} утворюють гідроксиди, важкорозчинні у воді та зовсім не розчинні в лугові:

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3\downarrow.$$

Шоста група катіонів має груповий реагент *амоній гідроксид.* Катіони шостої групи Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} утворюють гідроксиди, які розчиняються в надлишку розчину NH_4OH внаслідок утворення *комплексних аміакатів:*

$$Cu^{2+} + 2NH_4OH = Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+;$$
$$Cu(OH)_2 + 6NH_4OH = [Cu(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^- + 6H_2O.$$

Реакції на катіони першої аналітичної групи

Катіон	Реагент	Реакція	Умови	Ефект, що спостерігається	Дослідження
K^+	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} = K_2Na[Co(NO_2)_6]$	Оцтово-кисле середовище	Жовтий кристалічний осад	Сильними кислотами і лугами осад розкладається

3. Перша аналітична група катіонів: NH_4^+, Na^+, K^+.

Більшість солей катіонів першої групи характеризуються доброю розчинністю у воді. Не існує групового реагенту, що осаджує всі три катіони даної групи. Добра розчинність хлоридів, сульфатів і гідроксидів цих катіонів дозволяє відокремити їх від катіонів інших п'яти груп.

3.1. РЕАКЦІЇ КАТІОНА K^+

- Натрій гідротартрат $NaHC_4H_4O_6$ утворює з розчинами солей К білий кристалічний осад:

$$K^+ + HC_4H_4O_6^- = KHC_4H_4O_6\downarrow.$$

- Натрій гексанітрокобальтіат $Na_3[Co(NO)_2)_6]$ утворює з катіонами K^+ жовтий осад:

$$2K^+ + Na^+ + [Co(NO)_2)_6]^{3-} = K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow.$$

3.2. РЕАКЦІЯ КАТІОНА Na^+

- Калій антимонат $K[Sb(OH)_6]$ утворює з розчинами солей Na білий кристалічний осад натрій антимонату:

$$Na^+ + [Sb(OH)_6]^- = Na[Sb(OH)_6]\downarrow.$$

3.3. РЕАКЦІЇ КАТІОНА NH_4^+

- Луги (NaOH або KOH) розкладають солі амонію з виділенням аміаку:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_4OH;$$

$$NH_4OH \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O.$$

Відношення іона NH_4^+ до дії реактивів на іони K^+ і Na^+.

Наведені реакції а), б) і в) показують, що присутність іона NH_4^+ заважає виявленню іонів K^+ і Na^+ з таких причин:

а) Натрій гідротартрат утворює з іоном NH_4^+ білий кристалічний осад:

$$NH_4^+ + HC_4H_4O_6^- = NH_4HC_4H_4O_6\downarrow.$$

б) Натрій гексанітрокобальтат утворює з іонами NH_4^+ жовтий кристалічний осад:

$$2NH_4^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} = (NH_4)_2\,Na[Co(NO_2)_6]\downarrow.$$

в) Калій антимонат утворює з катіонами NH_4^+ білий аморфний осад $HSbO_3$:

$$[Sb(OH)_6]^- + NH_4^+ + H_2O \rightarrow NH_4OH + H[Sb(OH)_6];$$

$$H[Sb(OH)_6] \rightarrow HSbO_3\downarrow + 3H_2O.$$

Таблиця 2

Дія реагентів на катіони першої аналітичної групи

Реагент	Катіон		
	K^+	Na^+	NH_4^+
Натрій гідротартрат	Об	–	Об
Натрій гексанітрокобальтат	Ож	–	Ож
Калій антимонат	–	Об	Об
Луг	–	–	Г
Полум'я	Ф	Ж	–

Умовні позначення: Об, Ож – осад білий, жовтий; Г – виділення газу; Ф, Ж – полум'я (фіолетове, жовте).

4. Катіони II аналітичної групи. Дія групового реагента. Реакції виявлення катіонів Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}.

Більшість солей катіонів другої групи нерозчинна у воді, за винятком аргентум нітрату, плюмбум нітрату й плюмбум ацетату. Характерною рисою катіонів другої групи є незначна розчинність хлоридів, тому ***груповим реагентом є хлоридна кислота.***

4.1. РЕАКЦІЇ КАТІОНА Ag^+

- Хлоридна кислота і її солі осаджують з розчинів, що містять Ag^+, *білий сироподібний осад* аргентум хлориду:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow.$$

- Аналогічно відбувається реакція з розчинами бромідів і йодидів, що утворюють з Ag^+ *світло-жовті осади* AgBr і AgI. Аргентум хлорид розчиняється в амоній гідроксиді з утворенням добре розчинної комплексної солі:

$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O.$$

- Калій хромат осаджує з розчину $AgNO_3$ *червоно-бурий осад аргентум хромату:*

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4\downarrow.$$

4.2. РЕАКЦІЇ КАТІОНА Pb^{2+}

- Хлоридна кислота та її солі осаджують з розчинів, що містять Pb^{2+}, *білий осад плюмбум(II) хлориду*:

$$Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2\downarrow.$$

Осад плюмбум(II) хлориду важко розчинний у холодній воді і добре розчинний у гарячій. На відміну від аргентум хлориду, плюмбум(II) хлорид не розчиняється в амоній гідроксиді.

- Калій хромат осаджує з розчинів, що містять іони Pb^{2+}, *жовтий осад плюмбум(II) хромату:*

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4\downarrow.$$

- Калій йодид осаджує з розчинів, що містять іони Pb^{2+}, *жовтий кристалічний осад плюмбум(II) йодиду:*

$$Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2\downarrow.$$

- Сульфатна кислота та її солі осаджують з розчинів, що містять іони Pb^{2+}, білий кристалічний осад плюмбум(II) сульфату:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4\downarrow.$$

Характерною рисою плюмбум(II) сульфату є його розчинність у їдких лугах:

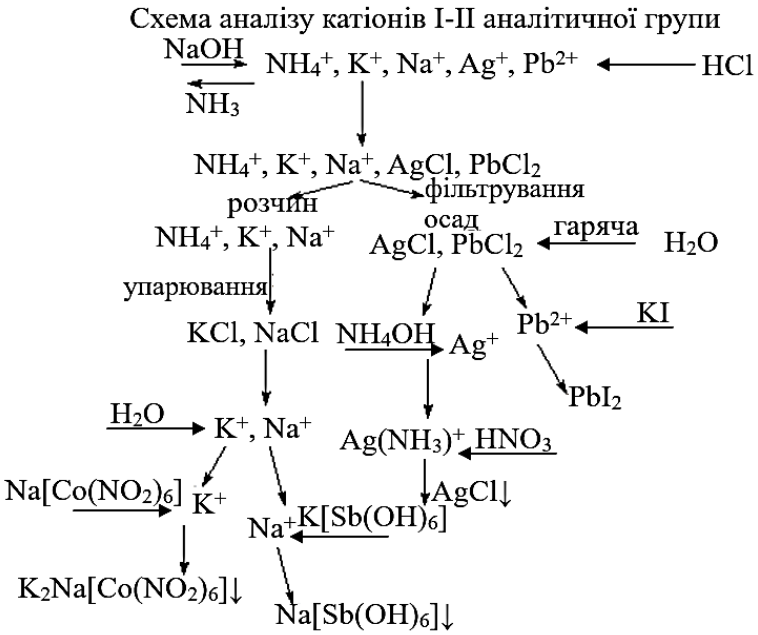
$$PbSO_4 + 4NaOH \Leftrightarrow Na_2PbO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Таблиця 3

Зведена таблиця дії ряду реагентів на катіони другої аналітичної групи

Реагент	**Катіон**	
	Ag^+	**Pb^{2+}**
Хлоридна кислота	Об	Об
Калій бромід	Ож	Ож
Калій йодид	Ож	Ож
Сульфатна кислота	Об	Об
Калій хромат	Оч	Ож

Умовні позначення: Об, Ож, Оч – осади (білий, жовтий, червоний).



5. Катіони III аналітичної групи. Дія групового реагента. Реакції виявлення катіонів Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}.

Нітрати, хлориди, ацетати катіонів третьої групи добре розчинні у воді. Розчинність у воді інших солей катіонів цієї групи мала. Груповим реагентом є розбавлена сульфатна кислота.

5.1. РЕАКЦІЇ КАТІОНА Ba^{2+}

- Розбавлена сульфатна кислота та її солі осаджують з розчинів, що містять катіони Ba^{2+}, *білий кристалічний осад барій сульфату*:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow.$$

Характерною рисою барій сульфату є те, що він не розчиняється в кислотах і лугах.

- Калій хромат і калій дихромат утворюють з іонами Ba^{2+} *жовтий кристалічний осад барій хромату:*

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4\downarrow. \quad (1)$$

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+. \quad (2)$$

5.2. РЕАКЦІЇ КАТІОНА Ca^{2+}

- Розбавлена сульфатна кислота осаджує з розчинів, що містять іони Ca^{2+}, *білий кристалічний осад $CaSO_4$:*

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4\downarrow.$$

- Розчинні солі щавлевої кислоти утворюють з катіонами Ca^{2+} *білий кристалічний осад кальцій оксалату:*

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4\downarrow.$$

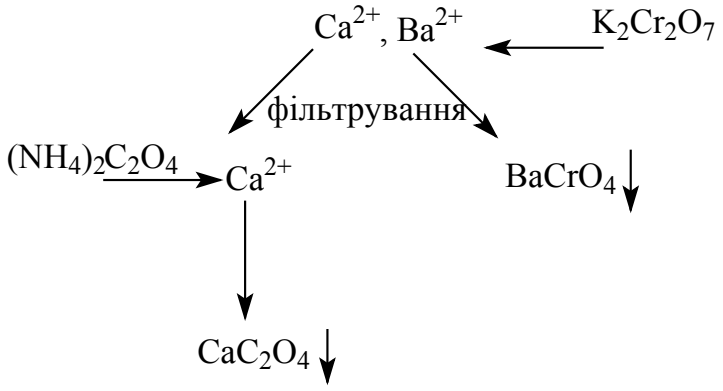
Таблиця 4

Зведена таблиця дії ряду реагентів на катіони третьої аналітичної групи

Реагент	Катіон	
	Ba^{2+}	Ca^{2+}
Розбавлена сульфатна кислота	Об	Об
Калій хромат	Ож	Ож
Калій дихромат	Ож	–
Амоній оксалат	Об	Об
Амоній карбонат	Об	Об

Умовні позначення: Об – осад білий; Ож – осад жовтий.

Схема аналізу катіонів III аналітичної групи



ЛЕКЦІЯ III

ТЕМА: ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА, ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ ТА ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Мета: Сформувати уявлення про загальні характеристики, якісні реакції та методику, що дозволяє визначити та проаналізувати катіони IV аналітичної групи.

Навчальні питання:

1. Четверта аналітична група катіонів. Використання явища амфотерності в якісному аналізі.

2. Реакція катіону Al^{3+}:

2.1. Реакція з лугами (NaOH або KOH).

2.2. Реакція з алізарином.
2.3. Реакція з розчином натрію ацетату.
3. Реакція катіону Cr^{3+}:
3.1. Реакція з лугами (NaOH або KOH).
3.2. Реакція з пероксидом водню в кислому середовищі.
4. Реакція катіону Zn^{2+}:
4.1. Реакція з лугами (NaOH або KOH)
4.2. Реакція з калію гексаціанофератом (II) $K_4[Fe(CN)_6]$.
4.3. Реакція з дитизоном.
4.4. Реакція із сульфідами (Na_2S).
5. Реакція катіону Sn^{2+}:
5.1. Реакція з лугами.
5.2. Реакція з карбонатами (Na_2CO_3 або K_2CO_3).
6. Реакція катіону Sn(IV):
6.1. Реакція з лугами (NaOH або KOH).
7. Систематичний хід аналізу катіонів IV аналітичної групи.

1. Четверта аналітична група катіонів. Використання явища амфотерності в якісному аналізі.

До IV групи катіонів за кислотно – основною аналітичною класифікацією відносяться іони Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn(IV), As(III), As(V). Груповим осаджувачем є луг, у надлишку якого всі названі іони переходять у розчин. Щодо іонів Sn(IV), As(III) і As(V), то вони навіть у кислому середовищі через координаційну ненасиченість перебувають у вигляді аніонних комплексів, і в деяких курсах якісного аналізу розглядаються саме у такій якості. В лужному середовищі усі перелічені іони перебувають у вигляді оксо- і гідроксокомплексів, наприклад,

$$[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-;\ [Zn(OH)_4]^{2-};\ AsO_3^{3-};\ AsO_4^{3-}.$$

Властивістю іонів даної групи є явище амфотерності (двоякості), яке полягає у тому, що їх оксиди і гідроксиди проявляють як кислотні, так і основні властивості, тобто реагують як з основами, так і кислотами: наприклад, гідроксид цинку розчиняється як у надлишку лугу, так і в кислоті:

$$Zn(OH)_2\downarrow + NaOH = Na_2[Zn(OH)_4];$$
$$Zn(OH)_2\downarrow + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O.$$

Характерною відмінністю іонів IV аналітичної групи є їх схильність (окрім Al^{3+} і Zn^{2+}) до окисно-відновних перетворень, що випливає з даних, наведених у наступній таблиці:

Елемент	Ступені окиснення	Окисно-відновні властивості
Al	0, +3	
Cr	0, +2, +3, +6	Cr^{3+} відновник у лужному середовищі $Cr_2O_7^{2-}$ – окисник у кислому середовищі
Zn	0, +2	
Sn	0, +2, +4	Sn^{2+} сильний відновник у лужному середовищі
As	0, +3, +5	AsO_3^{-3} відновник у слабко лужному середовищі AsO_4^{3-} окисник у кислому середовищі

Так, наприклад, характерною реакцією на катіони Cr^{3+} є їх окиснення у лужному середовищі до жовтого CrO_4^{2-}:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH = 2Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + 8H_2O.$$

2. Реакція катіону Al^{3+}:

2.1. Реакція з лугами (NaOH або KOH).

Катіони алюмінію реагують із лугами з утворенням драглистого осаду алюмінію гідрооксиду.

Сумарне рівняння цього процесу:

$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$; ДР $_{Al(OH)_3} = 3{,}2 \cdot 10^{-34}$.

Осад $Al(OH)_3\downarrow$ має амфотерні властивості, розчинний у кислотах і надлишку лугів:

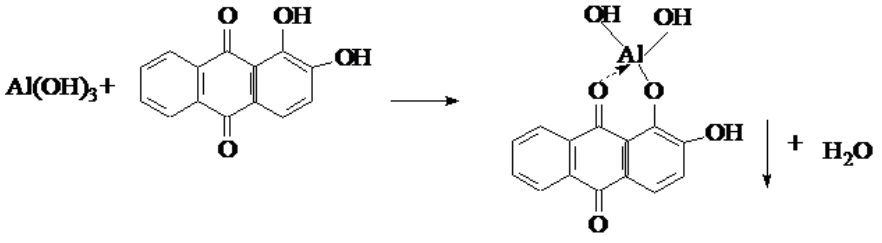
$Al(OH)_3\downarrow + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$; $Al(OH)_3\downarrow + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$;

$Al(OH)_3\downarrow + 3OH^- \rightarrow [Al(OH)_6]^{3-}$.

Реакція взаємодії іонів алюмінію з надлишком лугу використовується в систематичному ході аналізу катіонів для їхнього відділення від катіонів інших груп. Гідроксоаніони алюмінію $[Al(OH)_6]^{3-}$ стійкі в сильнолужному середовищі.

2.2. Реакція з алізарином.

У слаболужному середовищі іони Al^{3+} реагують із алізарином з утворенням малорозчинної внутрішньокомплексної сполуки яскраво-червоного кольору – «алюмінієвого лаку»:



Осад не розчиняється в оцтовій кислоті. Це реакція виявлення катіонів алюмінію.

2.3. Реакція з розчином натрію ацетату.

При нагріванні натрію з ацетатом катіони алюмінію утворюють білий осад основної солі алюмінію:

$$Al^{3+} + 3CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_2CH_3COO\downarrow + 2CH_3COOH.$$

Осад $Al(OH)_2CH_3COO\downarrow$ розчинний у мінеральних кислотах (HCl, H_2SO_4, HNO_3) і в оцтовій кислоті, а також у надлишку калію або натрію гідроксидів. Реакцію виконують при значному надлишку натрію ацетату й у нейтральному середовищі. Цю реакцію використовують для виявлення іонів алюмінію.

3. Реакція катіону Cr^{3+}:

3.1. Реакція з лугами (NaOH або KOH).

Катіони Cr^{3+} з розчинами лугів утворюють осад хрому(III) гідроксиду сіро-фіолетового або сіро-зеленого кольору.

Сумарне рівняння цього процесу:

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow; \qquad ДР_{Cr(OH)_3} = 6{,}3 \cdot 10^{-31}.$$

Гідроксид $Cr(OH)_3$ – амфотерний, тому розчиняється в сильних кислотах і надлишку лугу:

$$Cr(OH)_3\downarrow + 3H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3H_2O;$$
$$Cr(OH)_3\downarrow + OH^- \rightarrow [Cr(OH)_4]^-;$$
$$[Cr(OH)_4]^- + 2OH^- \rightarrow [Cr(OH)_6]^{3-};$$
$$Cr(OH)_3\downarrow + 3OH^- \rightarrow [Cr(OH)_6]^{3-}.$$

3%-ий розчин пероксиду водню, який входить до складу групового реагенту, легко окиснює гідроксоаніони $[Cr(OH)_6]^{3-}$ до хромат-іонів CrO^{2-}, розчин при цьому зафарбовується в жовтий колір:

Цю реакцію використовують у систематичному ході аналізу суміші катіонів для виявлення іонів Cr^{3+}.

$$\begin{array}{l|l} [Cr(OH)_6]^{3-} - 3e + 2\ OH^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 4\ H_2O & 2 \\ H_2O_2 + 2e \longrightarrow 2\ OH^- & 3 \\ \hline [Cr(OH)_6]^{3-} + 3\ H_2O_2 \longrightarrow CrO_4^{2-} + 8\ H_2O + 2\ OH^- & \end{array}$$

3.2. Реакція з пероксидом водню в кислому середовищі.

Катіони Cr^{3+} у кислому середовищі (H_2SO_4) реагують із H_2O_2 та утворюють дихромат-іони $Cr_2O_7^{2-}$:

$$\begin{array}{l} 2Cr^{3+} - 6e + 7H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \\ H_2O_2 + 2e + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O \end{array} \Big| \begin{array}{l} 1 \\ 3 \end{array}$$

$$2Cr^{3+} + 3H_2O_2 + H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 8H^+$$

Взаємодія $Cr_2O_7^{2-}$-іонів з пероксидом водню приводить до утворення надхромової кислоти, яка має синє забарвлення:

$$\begin{array}{l} Cr_2O_7^{2-} - 8e + 5H_2O \longrightarrow 2H_2CrO_6 + 6H^+ \\ H_2O_2 + 2e + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O \end{array} \Big| \begin{array}{l} 1 \\ 4 \end{array}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow 2H_2CrO_6 + 3H_2O$$

Сумарна реакція взаємодії Cr^{3+}-іонів з H_2O_2 у кислому середовищі має вигляд:

$$Cr^{3+} + 4H_2O_2 \rightarrow H_2CrO_6 + 2H^+ + 2H_2O.$$

У водних розчинах надхромова кислота нестійка, але більш стійка в органічних розчинниках, тому її екстрагують з водного розчину аміловим спиртом або його сумішшю з етером. Цю реакцію використовують для виявлення Cr^{3+}-іонів.

4. Реакція катіону Zn^{2+}:

4.1. Реакція з лугами(NaOH або KOH).

Іони цинку утворюють з розчинами гідроксидів лужних металів білий кристалічний осад цинку гідроксиду:

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow; \qquad ДР_{Zn(OH)_2} = 1{,}4 \cdot 10^{-17}.$$

Осад $Zn(OH)_2\downarrow$ має амфотерні властивості та розчиняється в сильних кислотах і надлишку лугу:

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O;$$

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}.$$

Гідроксоіони ($[Zn(OH)_4]^{2-}$) стійкі в сильнолужному середовищі**.**

4.2. Реакція калію з гексаціанофератом(II) $K_4[Fe(CN)_6]$.

Катіони Zn^{2+} із розчином $K_4[Fe(CN)_6]$ утворюють білий осад:

$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$; $ДР_{K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2} = 2{,}0 \cdot 10^{-16}$.

Осад $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ не розчинний у кислотах, але він розчиняється в лугах з утворенням гідроксокомплексів цинку:

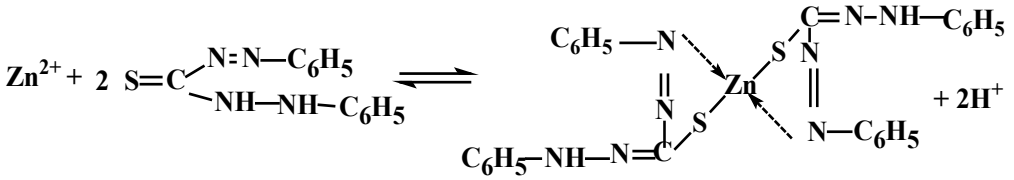
$$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 12OH^- \rightarrow 3[Zn(OH)_4]^{2-} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{3-}.$$

Дана реакція дозволяє виявити іони цинку в присутності іонів Al^{3+} і Cr^{3+}, які не утворюють осадів з $K_4[Fe(CN)_6]$.

Іони Sn^{2+} і Sn (IV), що утворюють осади при дії реагенту $K_4[Fe(CN)_6]$, заважають виявленню цинку, тому вони в аналізованому розчині мають бути відсутні. Реакція використовується у біотехнологічному аналізі для ідентифікації Zn^{2+}-іонів у різних препаратах.

4.3. Реакція з дитизоном.

Катіони цинку реагують з розчином дитизона (тіодифенілкарбазон) у хлороформі або в чотирьоххлористому вуглеці з утворенням внутрішньокомплексної сполуки яскраво-червоного кольору:



Катіони цинку можна виявити з даним реактивом у присутності CrO_4^{2-} і AsO_3^{3-} у систематичному ході аналізу, позаяк вони з дитизоном не реагують, тому не заважають виявленню іонів цинку. Дана реакція використовується в хіміко-токсикологічному аналізі для виявлення Zn^{2+}-іонів у біологічному матеріалі.

4.4. Реакція із сульфідами (Na_2S).

Іони цинку із сульфід-іонами (S^{2-}) утворюють білий осад цинку сульфіду (ZnS):

$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow$; $ДР_{ZnS} = 2{,}5 \cdot 10^{-22}$.

Даний осад розчинний у сильних кислотах (HCl та інших), але не розчинний в оцтовій кислоті:

$ZnS\downarrow + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2S$.

Така реакція використовується у біотехнологічному аналізі для ідентифікації іонів цинку в різних препаратах.

5. Реакція катіону Sn^{2+}:

5.1. Реакція з лугами(NaOH або KOH).

З розчинами лугів іони Sn^{2+} реагують із утворенням аморфного осаду олова (II) гідроксиду:

$$Sn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow; \qquad ДР_{Sn(OH)_2} = 6{,}3 \cdot 10^{-27}.$$

Олова (II) гідроксид має амфотерні властивості, тому осад $Sn(OH)_2\downarrow$ розчиняється в сильних кислотах (Sn^{2+}) і надлишку лугу з утворенням аніонних комплексів $[Sn(OH)_6]^{4-}$:

$$Sn(OH)_2\downarrow + 2H^+ \rightarrow Sn^{2+} + 2H_2O;$$
$$Sn(OH)_2\downarrow + 4OH^- \rightarrow [Sn(OH)_6]^{4-}.$$

5.2. Реакція з карбонатами (Na_2CO_3 або K_2CO_3).

Катіони Sn^{2+} з розчинами Na_2CO_3 або K_2CO_3 осаджуються у вигляді осаду $Sn(OH)_2$ за рахунок взаємного посилення гідролізу Sn^{2+} и CO_3^{2-}-іонів:

$$Sn^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow.$$

6. Реакція катіону Sn(IV):

6.1. Реакція з лугами (NaOH або KOH).

З розчинами лугів сполуки олова(IV) реагують з утворенням білого драглистого осаду $Sn(OH)_4\downarrow$:

$$[SnCl_6]^{2-} + 4OH^-\downarrow Sn(OH)_4\downarrow + 6Cl^-; \quad ДР_{Sn(OH)_4} = 1 \cdot 10^{-56}.$$

Осад $Sn(OH)_4\downarrow$ розчинний у надлишку лугу:

$$Sn(OH)_4\downarrow + 2OH^- \rightarrow [Sn(OH)_6]^{2-}.$$

Сполуки Sn(IV) відновлюються металевим залізом до Sn^{2+}-іонів:

$$[SnCl_6]^{2-} + 2e \longrightarrow Sn^{2+} + 6\,Cl^- \quad | \; 1$$
$$Fe^0 - 2e \longrightarrow Fe^{2+} \quad | \; 1$$
$$[SnCl_6]^{2-} + Fe \longrightarrow Sn^{2+} + 6\,Cl^- + Fe^{2+}$$

Дана реакція може бути використана у систематичному ході аналізу катіонів IV аналітичної групи, тому що після дії групового реагенту сполуки олова перебувають в найвищому ступені окиснення. Перед виявленням їх відновлюють до Sn^{2+}.

Таблиця 5

Зведена таблиця дії ряду реагентів на катіони четвертої аналітичної групи

Реагент	Катіон				
	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}	Sn(IV)
Натрій гідроксид (калій гідроксид)	Об	Ос-з (Ос-ф)	Об	Об	Об
Алізарин	Оч	–	–	–	–
Натрій ацетат	Об	–	–	–	–
Пероксид водню	–	Рс	–	–	–
Калій гексаціаноферат (II)	–	–	Об	–	–
Дитизон	–	–	Рч	–	–
Сульфід натрію	–	–	Об	–	–
Карбонат натрію (калію)	–	–	Об	Об	–

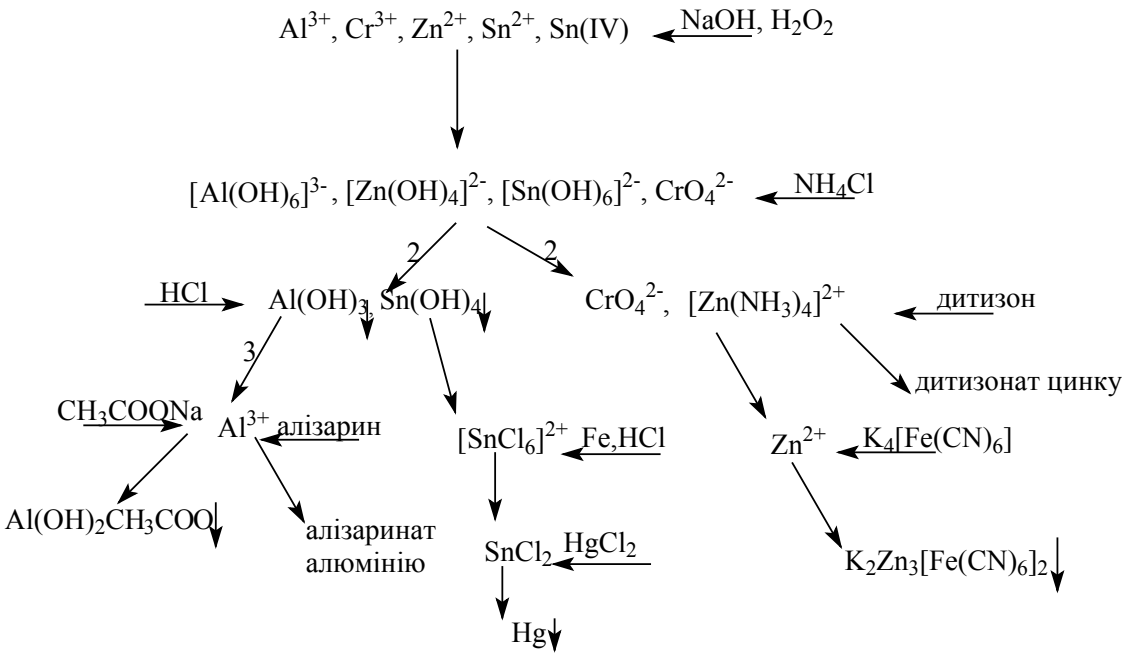
Умовні позначення: Об, Ож, Оч Ос-з (Ос-ф) – осади (білий, жовтий, червоний, сіро-зелений (сіро-фіолетовий); Рс, Рч – розчини (синій, червоний).

7. Систематичний хід аналізу катіонів IV аналітичної групи.

7.1. Відділення катіонів IV аналітичної групи дією групового реагенту – ***надлишком 6М розчину NaOH і 3% розчину H_2O_2.*** До окремої порції аналізованого розчину додають надлишок лугу, пероксид водню й нагрівають. Спочатку випадає осад відповідних гідроксидів ($Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Sn(OH)_4$), який потім розчиняється з утворенням гідроксокомплексів ($[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{4-}$). Пероксид водню, діючи як окиснювач, переводить сполуки хрому(III), олова(II) і арсену(III) у вищі ступені окиснення: CrO_4^{2-}, $[Sn(OH)_6]^{2-}$. У присутності CrO_4^{2-}-іонів розчин забарвлюється в жовтий колір, що свідчить про наявність катіонів Cr^{3+} в аналізованому розчині. При дії групового реагенту катіони IV групи перебувають у розчині у вигляді гідроксокомплексів сполуки: $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$ і CrO^{2-}.

7.2. Відділення сполук олова й алюмінію. До окремо взятої порції додають кристалічний NH_4Cl і нагрівають. Гідроксокомплекси алюмінію, олова(IV) і цинку як аніони слабких кислот незворотно гідролізуються. У результаті цього алюмінію й олова гідроксиди випадають в осад, а $Zn(OH)_2$ розчиняється в аміаку з утворенням аміачного комплексу $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Суміш центрифугують і осад відокремлюють від центрифугату. В осаді 2 – $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, у центрифугаті 2 – $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, CrO_4^{2-}-іони.

Схема аналізу катіонів IV аналітичної групи



7.3. Переведення сполук алюмінію й олова(IV) у розчин. Отриманий осад 2 – $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_4$ – розчиняють в 2М HCl (розчин 3). Розчин 3, у якому присутні іони Al^{3+}, $[SnCl_6]^{2-}$, ділять на дві частини для виявлення в них іонів алюмінію й олова відповідно.

7.4. Виявлення іонів алюмінію. Іони Al^{3+} виявляють реакціями з натрію ацетатом або алізарином. Виявленню іонів алюмінію іони $[SnCl_6]^{2-}$ не заважають. При додаванні до окремої порції розчину 3 аміаку й алізарину поява червоного осаду «алюмінієвого лаку» свідчить про присутність іонів алюмінію. До окремої порції розчину 3 додають розчин натрію ацетату й нагрівають. Утворення білого осаду вказує на присутність іонів алюмінію.

7.5. Виявлення іонів олова. Перед виконанням аналітичної реакції іонів олова(IV) їх необхідно відновити до Sn^{2+}. Для цього до окремої порції розчину 3, що містить $[SnCl_6]^{2-}$ і Al^{3+}, додають залізні стружки й нагрівають. При цьому іони $[SnCl_6]^{2-}$ відновлюються до Sn^{2+}-іонів, а Al^{3+}-іони не реагують із металевим залізом, тому що мають постійний ступінь окиснення. Стружки видаляють із розчину й до нього додають розчин солі ртуті(II). Утворення білого осаду (Hg_2Cl_2) й виділення дрібнодисперсної металевої ртуті, що швидко чорніє в результаті, вказує на присутність в аналізованому розчині катіонів олова.

7.6. Виявлення іонів цинку. Іони Zn^{2+} виявляють у центрифугаті 2. Для цього розчин ділять на дві частини. До однієї частини додають розчин дитизона в хлороформі, до іншої – розчин $K_4[Fe(CN)_6]$. Забарвлення хлороформного

шару в першому випадку в червоний колір відбувається в результаті утворення цинку дитизоната або утворення білого осаду подвійної солі $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, у другому випадку вказує на присутність іонів Zn^{2+}. Виявленню іонів цинку цими реакціями CrO_4^{2-}-іони не заважають.

ЛЕКЦІЯ IV

ТЕМА: ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА, ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ ТА ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Мета: Сформувати уявлення про загальні характеристики, якісні реакції та методику, що дозволяє визначити та проаналізувати катіони V аналітичної групи.

Навчальні питання:

1. Загальна характеристика V аналітичної групи катіонів.
2. Гідроліз солей і використання цієї властивості в якісному аналізі, зокрема при визначенні катіонів V групи.
3. Характерні реакції катіонів V групи:
   3.1. Груповий реагент на V аналітичну групу катіонів.
   3.2. Реакції іонів магнію.
   3.3. Реакції іонів заліза(II).
   3.4. Реакції іонів заліза(III).
   3.5. Реакції іонів марганцю(II).
   3.6. Реакції іонів стибію(III, V).
4. Хід аналізу суміші катіонів V групи.

1. Загальна характеристика V аналітичної групи катіонів.

До V аналітичної групи відносяться катіони s-елементів – Mg^{2+}, p-елементів – Sb(III), Sb(V), Bi^{3+} і d-елементів – Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}. Внаслідок сильної поляризуючої дії катіонів V аналітичної групи багато їх сполук (гідроксиди, сульфіди, фосфати) не розчиняються у воді. У воді розчиняються хлориди, броміди, нітрити, нітрати, ацетати, сульфати катіонів V аналітичної групи.

Груповим реагентом на катіони V аналітичної групи є концентрований розчин аміаку, який осаджує їх у вигляді гідроксидів, нерозчинних у надлишку реагенту.

Подальший хід аналізу катіонів V аналітичної групи заснований на різній розчинності гідроксидів цих катіонів у концентрованих розчинах солей амонію, кислотах, а також на використанні різних окисно-відновних реакцій і реакцій осадження цих катіонів. Сполуки Fe^{3+} – жовто-бурого кольору, а Fe^{2+} – яскраво-зеленого; розчини сполук інших катіонів – безбарвні.

2. Гідроліз солей і використання цієї властивості в якісному аналізі, зокрема при визначенні катіонів V групи.

Гідроліз солей – це розклад їх водою, завдяки зміщенню рівноваги її дисоціації вправо:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-.$$

Завдяки зв'язуванню іонів водню і гідроксид іонів відповідними аніонами і катіонами, відомі три типи гідролізу. Це гідроліз солей утворених слабкою кислотою і сильною основою (гідроліз по аніону), наприклад, ціанідів:

$$CN^- + H_2O \leftrightarrow HCN + OH^- \text{ – лужне середовище, pH} > 7.$$

Гідроліз солей, утворених сильною кислотою і слабкою основою (гідроліз по катіону), наприклад, амонійних солей:

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + H^+ \text{ – кисле середовище, pH} < 7.$$

Гідроліз солей, утворених слабкими кислотами і слабкими основами (гідроліз по катіону і аніону), наприклад, ацетату амонію:

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + CH_3COOH.$$

Солі, які утворенні багатоосновними кислотами або багатоосновними основами, гідролізують ступінчасто. Наприклад, перша ступінь гідролізу $FeCl_2$ виглядає так: $FeCl_2 + H_2O \leftrightarrow FeOHCl + HCl;$

$$Fe^{2+} + H_2O \leftrightarrow FeOH^+ + H^+;$$

а друга:

$$FeOHCl + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2 + HCl;$$

$$FeOH^+ + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2 + H^+.$$

Ступінь дисоціації кожної наступної стадії на порядок менше попередньої, тому, зазвичай, на практиці зважають лише на першу стадію гідролізу.

Прикладом використання явища гідролізу в аналізі є характерна реакція на Bi^{3+}. При розведенні розчину солі вісмуту випадає білий осад завдяки перебігу реакції:

$$Bi^{3+} + Cl^- + H_2O \leftrightarrow BiOCl\downarrow + 2H^+.$$

Подібним чином гідролізують і солі Sb^{3+}.

Іншим прикладом використання гідролізу при аналізі суміші катіонів V групи є розчинення гідроксиду магнію у солях амонію:

$$Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl \leftrightarrow MgCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O;$$

$$Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \leftrightarrow Mg^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O.$$

3. Характерні реакції катіонів V групи:

3.1. Груповий реагент на V аналітичну групу катіонів.

Дія розчинів натрію гідроксиду або калію гідроксиду

Катіони магнію, марганцю, вісмуту й стибію з розчинами NaOH або KOH утворюють білі аморфні осади гідроксидів, зелені – гідроксидів заліза(II) і червоно-бурі – гідроксидів заліза(III):

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow;$$
$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow;$$
$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow;$$
$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow;$$
$$[SbCl_6]^{3-} + 3OH^- \rightarrow Sb(OH)_3\downarrow + 6Cl^-;$$
$$[SbCl_6]^- + 5OH^- \rightarrow Sb(OH)_5\downarrow + 6Cl^-;$$
$$Sb(OH)_5\downarrow \rightarrow HSbO_3\downarrow + 2H_2O;$$
$$Bi^{3+} + 3OH^- \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow.$$

Гідроксиди катіонів V аналітичної групи розчиняються в кислотах, наприклад:

$$Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O.$$

Гідроксиди Sb (III) і Sb (V) за рахунок амфотерних властивостей розчиняються в надлишку лугів:

$$Sb(OH)_3\downarrow + 3OH^- \rightarrow [Sb(OH)_6]^{3-};$$
$$[Sb(OH)_5]\downarrow + OH^- \rightarrow [Sb(OH)_6]^-.$$

Гідроксиди магнію, марганцю(II) і заліза(II) розчинні також у насиченому розчині NH_4Cl, наприклад:

$$Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \rightarrow Mg^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O.$$

Ця властивість використовують для відділення магнію гідроксиду від інших гідроксидів катіонів V аналітичної групи в систематичному ході аналізу.

Дія розчину аміаку

При дії розчину аміаку на розчини катіонів V аналітичної групи утворюються осади відповідних гідроксидів:

$$Mg^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+;$$
$$[SbCl_6]^- + 5NH_3 \cdot H_2O \rightarrow HSbO_3\downarrow + 6Cl^- + 5NH_4^+ + 2H_2O;$$
$$[SbCl_6]^{3-} + 3NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Sb(OH)_3\downarrow + 6Cl^- + 3NH_4^+;$$
$$Mn^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+;$$
$$Fe^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+;$$
$$Fe^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+.$$

3.2. Реакція іонів магнію.

Дія розчину натрію гідрофосфату Na_2HPO_4

З розчином натрію гідрофосфату в присутності аміачного буферного розчину катіони магнію утворюють білий кристалічний осад:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O.$$

Цю реакцію можна виконувати як мікрокристалоскопічну. Кристали $MgNH_4PO_4\downarrow$, що утворювалися під час швидкої кристалізації, мають характерну форму.

3.3. Реакція іонів заліза(II).

Дія розчину калію гексаціаноферату(III) $K_3[Fe(CN)_6]$

Катіони Fe^{2+} утворюють із розчином калію гексаціаноферату осад синього кольору («турнбулева синь»):

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$ – турнбулева синь, осад.

червона кров'яна сіль

Реакція специфічна й дозволяє виявити катіони Fe^{2+} дробним методом.

Осад не розчиняється в кислотах. У лугах він розкладається:

$$Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6OH^- \rightarrow 3Fe(OH)_2\downarrow + 2[Fe(CN)_6]^{3-}.$$

3.4. Реакції іонів заліза(III).

Дія розчинів калію гексаціаноферату(II) $K_4[Fe(CN)_6]$

Катіони Fe^{3+} утворюють із розчином калію гексаціаноферату(II) темно-синій осад («берлінська лазур»):

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$ – берлінська лазур, осад.

жовта кров'яна сіль

Реакція Fe^{3+} з гексаціанофератом(III) калію специфічна й дозволяє виявляти їх дробним методом.

Реакцію необхідно проводити в кислому середовищі при pH = 3. Проте, при сильному підкисленні або додаванні надлишку реагенту осад розчиняється.

У лугах осад розкладає:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12OH^- \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 3[Fe(CN)_6]^{4-}.$$

Дія тіоціонат-іонів

Катіони заліза(III) утворюють із тіоціанат-іонами комплексні сполуки заліза(III), які зафарбовують розчин у червоний колір, наприклад:

$$Fe^{3+} + 4SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_4]^-.$$

Реакція використовується при фотометричному визначенні заліза(III).

При надлишку тіоціанат-іонів утворюються комплексні іони різного складу:

$$[Fe(SCN)_4]^-;\ [Fe(SCN)_5]^{2-};\ [Fe(SCN)_6]^{3-}.$$

Виконувати реакцію необхідно в кислому середовищі при pH=2. Визначення Fe^{3+} з тіоціанат-іонами заважають аніони (F^-, PO_4^{3-} і ін.), які утворюють із Fe^{3+} більш стійкі комплекси, наприклад:

$$[Fe(SCN)_3] + 6F^- \rightarrow [FeF_6]^{3-} + 3SCN^-.$$

Реакції, що протікають у систематичному ході аналізу при виявленні іонів марганцю

Марганцю(II) гідроксид легко окиснюється пероксидом водню, при цьому утворюється темно-бурий осад H_2MnO_3 ($MnO_2 \cdot nH_2O$).

$$\begin{array}{l} Mn(OH)_2\downarrow - 2e + H_2O \longrightarrow H_2MnO_3\downarrow + 2H^+ \quad | \ 1 \\ H_2O_2 + 2e + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O \quad | \ 1 \\ \hline Mn(OH)_2\downarrow + H_2O_2 \longrightarrow H_2MnO_3\downarrow + H_2O \end{array}$$

У сульфатнокислому або нітратнокислому середовищі при дії H_2O_2 марганець(IV) відновлюється також до марганцю(II):

$$\begin{array}{l} H_2MnO_3\downarrow + 2e + 4H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 3\,H_2O \quad | \ 1 \\ H_2O_2 - 2e \longrightarrow O_2\uparrow + 2H^+ \\ \hline H_2MnO_3\downarrow + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + O_2\uparrow + 3\,H_2O \end{array}$$

Сильні окиснювачі, наприклад, персульфат амонію $(NH_4)_2S_2O_8$, окиснять Mn (II) до іонів MnO_4^-, які зафарбовують розчин у червоний колір:

$$\begin{array}{l} Mn^{2+} - 5\,e + 4\,H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8\,H^+ \quad | \ 2 \\ S_2O_8^{2-} + 2\,e \longrightarrow 2\,SO_4^{2-} \quad | \ 5 \\ \hline 2Mn^{2+} + 5\,S_2O_8^{2-} + 8\,H_2O \longrightarrow 2MnO_4^- + 16\,H^+ + 10SO_4^{2-} \end{array}$$

Реакція протікає при нагріванні й у присутності солей срібла (каталізатор). Дану реакцію використовують для виявлення іонів марганцю у систематичному ході аналізу.

3.6. Реакції іонів стибію(III, V).

Дія металевого цинку

Металевий цинк на нікелевій пластинці відновлює іони стибію(III) і (V) до металевого стибію:

$$2[SbCl_6]^{3-} + 3Zn \rightarrow 2Sb\downarrow + 3Zn^{2+} + 12Cl^-.$$

Нікелева пластинка утворює із цинком гальванічну пару, у якій позитивним електродом є Ni, а негативним – Zn. Нікель одержує електрони, які віддає йому цинк, і передає їхнім іонам стибію, які відновлюються до металу. Осад металевого стибію на нікелевій пластинці не розчиняється в хлороводневій кислоті, але розчиняється в нітратній кислоті:

$$Sb\downarrow - 5e + 3\,H_2O \longrightarrow HSbO_3\downarrow + 5\,H^+ \quad | \; 3$$
$$NO_3^- + 3\,e + 4\,H^+ \longrightarrow NO\uparrow + 2H_2O \quad | \; 5$$
$$3\,Sb\downarrow + 5NO_3^- + 5\,H^+ \longrightarrow 3HSbO_3\downarrow + 5\,NO\uparrow + H_2O$$

Таблиця 6

Зведена таблиця дії ряду реагентів на катіони четвертої аналітичної групи

Реагент	Катіон				
	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Sb(III), Sb(V)
Натрій гідроксид (калій гідроксид)	Об	Об	Оз	Оч-б	Об
Натрій гідрофосфат	Об	–	–	–	–
Калій гексаціаноферат(III)	–	–	Ос	–	–
Калій гексаціаноферат(II)	–	–	–	От-с	–
Тіоціанат-іони	–	–	–	Рч	–
Пероксид водню	–	От-б	–	–	–
Персульфат амонію	–	Рч	–	–	–
Цинк металічний	–	–	–	–	М

Умовні позначення: Об, От-б, Оч-б, Оз, Ос, От-с – осади (білий, темно-бурий, червоно-бурий, зелений, синій, темно-синій; Рч – розчини (червоний); М – метал.

4. Хід аналізу суміші катіонів V групи.

Катіони заліза(II) і заліза(III) виявляють дробним методом в окремих пробах дією розчинів калію гексациіаноферата(III) і гексаціаноферата(II) відповідно:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow;$$
$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow.$$

Катіони стибію(III) і стибію(V) заважають виявленню всіх катіонів V аналітичної групи. Стибій(III) окислюють розчином HNO_3 до стибію(V), який

випадає у вигляді осаду $HSbO_3$. Осад відокремлюють центрифугуванням і розчиняють у концентрованій хлороводневій кислоті. Стибій(V) у розчині виявляють дією цинку на нікелевій пластинці.

Усі катіони V групи, що залишилися в центрифугаті, осаджують у вигляді відповідних гідроксидів дією концентрованого розчину аміаку.

Для відділення магнію гідроксидів до осаду додають насичений розчин амонію хлориду й 3%-й розчин H_2O_2. При цьому осад $Mg(OH)_2$ розчиняється, а катіони Mn^{2+} окисняться до H_2MnO_3 ($MnO_2 \cdot nH_2O$). Осад, що складається з $Fe(OH)_3$, $BiONO_3$, H_2MnO_3 ($MnO_2 \cdot nH_2O$), відокремлюють центрифугуванням. В центрифугаті відкривають катіони магнію дією розчину натрію гідрофосфату в присутності амміачного буферного розчину.

При дії на осад нітратної кислоти гідроксиди заліза(III) і вісмуту розчиняються, а H_2MnO_3 ($MnO_2 \cdot nH_2O$)↓ залишається в осаді, який відокремлюють центрифугуванням.

У центрифугаті катіони вісмуту виявляють дією свіжоприготовленого розчину $Na_4[Sn(OH)_6]$.

Осад H_2MnO_3 ($MnO_2 \cdot nH_2O$) розчиняють в нітратній кислоті в присутності H_2O_2, при цьому $MnO_2 \cdot nH_2O$ відновлюється до Mn^{2+}. Їх відкривають дією розчину амонію персульфату.

У ході аналізу суміші катіонів V аналітичної групи враховуються деякі особливості їх сполук, такі як:

а. Схильність катіонів Bi^{3+} і Sb^{3+} до гідролізу;

б. Погана розчинність MnO_2 в нітратній кислоті;

в. Розчинність $Mg(OH)_2$ в розчині NH_4Cl.

ЛЕКЦІЯ V

ТЕМА: ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА, ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ ТА ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ Cu^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}

Мета: Сформувати уявлення про загальні характеристики, якісні реакції та методику, що дозволяє визначити та проаналізувати катіони VI аналітичної групи.

Навчальні питання:

1. Загальна характеристика.
2. Реакції катіонів VI аналітичної групи:
   2.1. Дія натрій (калій) гідроксиду.
   2.2. Дія розчину аміаку.

3. Реакції іонів ртуті(II):
   3.1. Дія розчину калію йодиду
4. Реакції іонів кобальту:
   4.1. Дія розчину амонію тіоціанату.
5. Реакції іонів міді:
   5.1. Реакція з гідроксидом амонію.
   5.2. Реакція з гексаціанофератом(II) калію.
6. Реакції іонів нікелю:
   6.1. Дія реактиву Чугаєва.
7. Систематичний хід аналізу катіонів VI аналітичної групи.
8. Аналіз суміші катіонів:
   8.1. Систематичний хід аналізу суміші катіонів I–VI аналітичних груп.
   8.2. Аналіз суміші катіонів I–VI аналітичних груп без осаду.

1. Загальна характеристика групи.

До VI аналітичної групи відносяться катіони d-елементів Cu^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, електронна структура яких характеризується наявністю вільних d-орбіталей. Для катіонів VI аналітичної групи характерні реакції комплексоутворення. Більшість сполук катіонів VI аналітичної групи добре розчинні у воді (сульфати, хлориди, нітрати, ацетати й інше); нерозчинні – гідроксиди, карбонати, фосфати. Груповим реагентом на VI аналітичну групу є концентрований розчин аміаку, що утворює з катіонами VI групи розчинні аміачні комплекси. Подальший хід аналізу заснований на руйнуванні цих комплексів дією 6М розчину сульфатної кислоти, осадженні сульфідів Cu(I), Hg^{2+} дією кристалічного натрію тіосульфату й різної розчинності цих сульфідів в нітратній кислоті й бромній воді. Визначення катіонів VI аналітичної групи засноване на використанні реакцій комплексоутворення й окиснення-відновлення. Усі катіони VI аналітичної групи (за винятком Hg^{2+}) забарвлені й утворюють забарвлені сполуки.

2. Реакції катіонів VI аналітичної групи:
2.1. Дія натрій (калій) гідроксиду.

Розчини NaOH або KOH з катіонами VI аналітичної групи утворюють забарвлені гідроксиди:

$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$ – блакитний;

$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow$ – зелений;

$Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg(OH)_2\downarrow$ – білий.

Катіони кобальту утворюють із лугами осад основної солі, наприклад:

$$Co^{2+} + Cl^- + OH^- \rightarrow Co(OH)Cl\downarrow,$$

який у надлишку лугу перетворюється в гідроксид рожевого кольору:

$$Co(OH)Cl\downarrow + OH \rightarrow Co(OH)_2\downarrow + Cl^-.$$

Усі гідроксиди катіонів VI аналітичної групи розчиняються в кислотах, наприклад:

$$Ni(OH)_2\downarrow + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + 2H_2O,$$

а $Cu(OH)_2$ частково розчиняється в надлишку концентрованого лугу:

$$Cu(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow [Cu(OH)_4]^{2-} + 2H_2O.$$

2.2. Дія розчину аміаку.

Водний розчин аміаку, якщо його додати в невеликій кількості, утворює з катіонами VI аналітичної групи основні солі або амідосполуки:

$$2Cu^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O + SO_4^{2-} \rightarrow (CuOH)_2SO_4\downarrow + 2NH_4^+;$$

(зелений розчин)

$$Hg^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O + Cl^- \rightarrow [NH_2Hg]Cl\downarrow + NH_4^+ + 2H_2O;$$

(білий розчин)

$$2Ni^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O + SO_4^{2-} \rightarrow (NiOH)_2SO_4\downarrow + 2NH_4^+;$$

(зелений розчи)

$$Co^{2+} + NH_3 \cdot H_2O + Cl^- \rightarrow Co(OH)Cl\downarrow + NH_4^+.$$

(синій розчин)

При додаванні надлишку аміаку основні солі й амідосполуки катіонів VI аналітичної групи розчиняються з утворенням аміачних комплексів:

$$Co(OH)Cl\downarrow + 6NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + Cl^- + OH^- + 6H_2O,$$

(помаранчево-коричневий розчин)

$$(NiOH)_2SO_4\downarrow + 12NH_3 \cdot H_2O \rightarrow 2[Ni(NH_3)_6]^{2+} + SO_4^{2-} + 2OH^- + 12H_2O,$$

(зелений розчин)

$$(CuOH)_2SO_4\downarrow + 8NH_3 \cdot H_2O \rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-} + 2OH^- + 8H_2O,$$

(синій розчин)

$$[NH_2Hg]Cl\downarrow + 3NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Hg(NH)_3)_4]^{2+} + Cl^- + OH^- + 2H_2O.$$

(безбарвний розчин)

При дії кислот аміачні комплекси катіонів VI аналітичної групи руйнуються, наприклад:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 4NH_4^+.$$

3. Реакції іонів ртуті(II):

3.1. Дія розчину калію йодиду.

Калію йодид утворює з Hg^{2+} осад помаранчево-червоного кольору:

$$Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2\downarrow.$$

Осад розчиняється в надлишку реагенту з утворенням комплексного аніона:

$$HgI_2\downarrow + 2I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-},\ K_{нест} = 1{,}5 \cdot 10^{-39}.$$

Умови проведення реакції.

1. Реакцію слід проводити при pH < 7.

2. Cu^{2+}, Bi^{3+} і Ag^{+} й інші мають бути попередньо вилучені.

3. Окиснювачі (наприклад, MnO_4^-, CrO_4^{2-}, Fe^{3+}), що окислюють I^-, мають бути відсутніми.

4. Реакції іонів кобальту:

4.1. Дія розчину амонію тіоціанату.

Амонію тіоціанат утворює з катіонами кобальту комплексну сполуку синього кольору:

$$2NH_4^+ + Co^{2+} + 4SCN^- \rightarrow (NH_4)_2[Co(SCN)_4].$$

Для збільшення чутливості реакції до отриманого розчину додають суміш 0,5 мл діетилового етеру з 0,5 мл амілового спирту. При збовтуванні з органічними розчинниками роданідний комплекс розчиняється в них і спливає над водою, забарвлюючи верхній шар в інтенсивно синій колір.

Умови проведення реакції.

1. Реакцію слід проводити в слабкокислому середовищі (pH = 4–5).

2. Розчин NH_4SCN повинен бути концентрованим (краще користуватися кристалічною сіллю).

3. При додаванні кристалічного NH_4SCN уміст пробірки сильно збовтують, поки вся сіль не розчиниться.

4. Іони нікелю не заважають реакції.

5. Присутність Fe^{3+} приводить до утворення забарвленого в кривавo-червоний колір $Fe(SCN)_3$, що маскує синє фарбування $[Co(SCN)_4]^{2-}$, тому реакцію в присутності Fe^{3+} проводять, застосовуючи винну або щавлеву кислоту, фториди лужних металів, фосфорну кислоту й таке інше, що утворює з Fe^{3+} безбарвні комплексні сполуки.

5. Реакції іонів міді:

5.1. Реакція з гідроксидом амонію.

При дії на Cu^{2+} розведеного розчину аміаку випадає синьо-зелений осад основної солі міді:

$$2CuSO_4 + 2NH_4OH \rightarrow \downarrow Cu_2(OH)_2SO_4 + 2NH_4^+ + SO_4^{2-}.$$

При дії надлишку розчину аміаку з'являється інтенсивно синє забарвлення, що викликане утворенням комплексних іонів:

$$Cu_2(OH)_2SO_4 + 8NH_3 \rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-} + 2OH^-.$$

Умови проведення реакції.

1. Реакцію слід проводити при pH ≥ 9.

2. Іони, що реагують із гідроксидом амонію так само, як Cu^{2+}, особливо Ni^{2+} і Co^{2+}, заважають проведенню реакції.

3. Відновники ($SnCl_2$, формальдегід та інші), що відновлюють в аміачному середовищі Cu^{2+} в Cu^{+}, мають бути відсутніми.

4. Соли амонію перешкоджають осадженню основної солі міді, але не заважають утворенню аміакату.

5.2. Реакція з гексаціанофератом(II) калію.

Катіони міді при взаємодії з $K_4[Fe(CN)_6]$ утворюють червоний осад гексаціаноферату міді:

$$2Cu^{2+} + K_4[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow \downarrow Cu_2[Fe(CN)_6].$$

Умови проведення реакції.

1. Реакцію слід проводити при $pH \leq 7$. В аміачному середовищі утворюється розчинний аміачний комплекс. У розчині KOH або NaOH утворюється гідроксид міді.

2. Іони, що утворюють із реактивом кольорові осади (Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}), мають бути попередньо вилучені або зв'язані в стійкі комплексні сполуки.

3. Окиснювачі, що окислюють $K_4[Fe(CN)_6]$ до $K_3[Fe(CN)_6]$, мають бути відсутніми.

4. Відновники, що переводять Cu^{2+} в Cu^{+}, мають бути попередньо окиснені.

5. Комплексоутворюючі реагенти типу KCN заважають реакції.

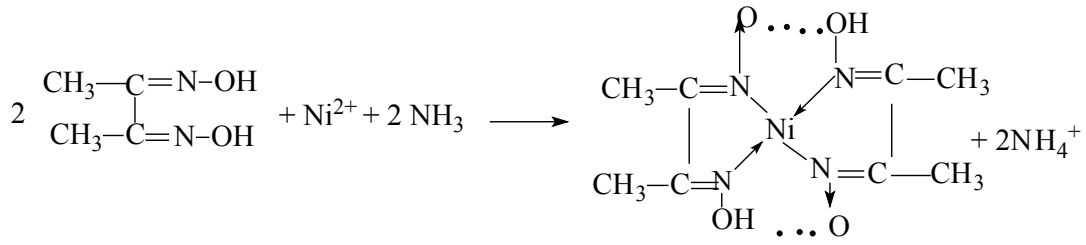
Інші реакції.

Іони міді(II) також відкривають у вигляді CuS (чорний), $Cu[Hg(SCN)_4] \cdot Zn[Hg(SCN)_4]$ (фіолетовий), $Cu_3(PO_4)_2$ (блакитний).

6. Реакції іонів нікелю:

6.1. Дія реактиву Чугаєва (диметилгліоксима).

Реактив Чугаєва в аміачному середовищі утворює з катіонами нікелю червоний осад внутрішньокомплексної солі:



Умови проведення реакції:

1. Реакцію слід проводити при pH = 8, що відповідає слабкоаміачному розчину.

2. Залізо(II) викликає також червоне забарвлення, тому реакція Чугаєва дає беззаперечні результати лише під час відсутності Fe^{2+}. Необхідно окислити Fe^{2+} до Fe^{3+} пероксидом водню, HNO_3 або $K_2S_2O_8$ і перевести в комплекс Fe^{3+} за допомогою винної кислоти.

3. Присутність невеликих кількостей іонів кобальту не заважає відкриттю іонів нікелю.

4. У присутності Fe^{3+}, щоб запобігти утворенню в аміачному розчині гідроксида заліза, до аналізованого розчину попередньо додають NaF для зв'язування Fe^{3+} в $[FeF_6]^{3-}$.

5. Іони міді мають бути вилучені, тому що при їхній взаємодії з диметилгліоксимом з'являється буро-червоне забарвлення, а з аміаком – синє.

6. Чутливість реакції значно підвищується в присутності окиснювачів: брому, йоду, персульфату й інших. Продукт окиснення нестійкий, тому окиснювачі й потім водний розчин аміаку додають уже до готової суміші розчинів солі нікелю й диметилгліоксима, у присутності великого надлишку сильних окиснювачів забарвлена сполука руйнується.

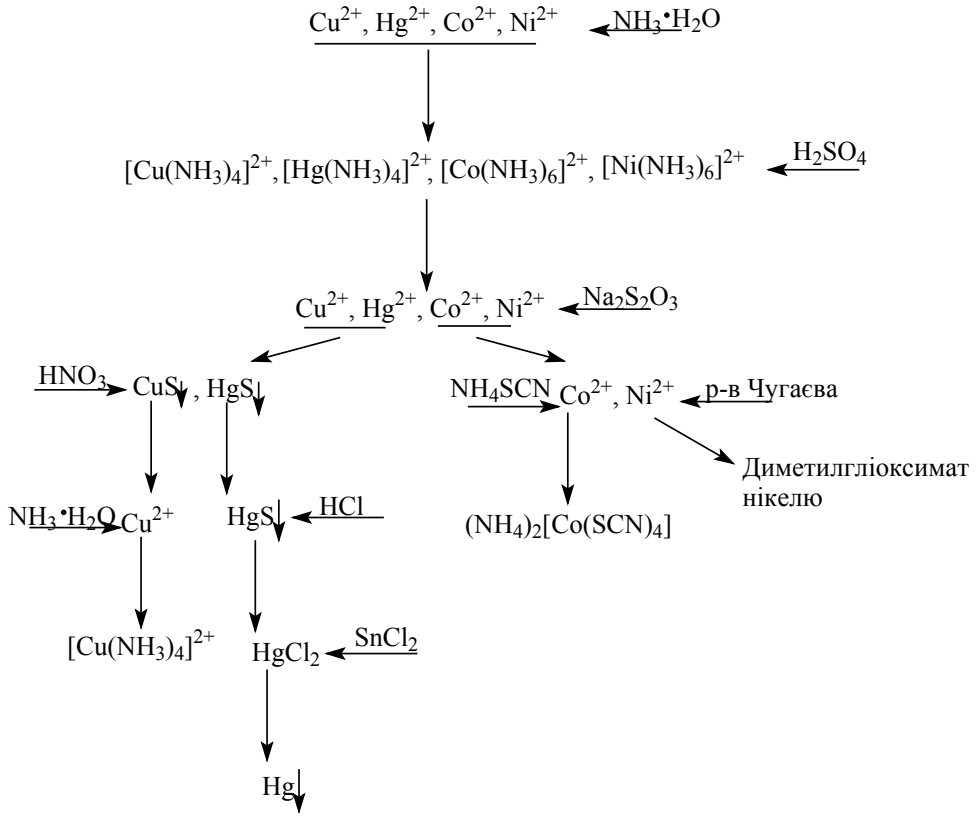
7. Систематичний хід аналізу катіонів VI аналітичної групи.

Груповий реагент на катіони VI аналітичної групи – надлишок концентрованого розчину аміаку, з яким вони утворюють розчинні у воді стійкі комплексні сполуки (аміакати). Їх руйнують дією розчину сульфатної кислоти. Дією натрію тіосульфату іони Cu^{2+} і Hg^{2+} відокремлюють від інших катіонів VI аналітичної групи у вигляді $Cu_2S\downarrow$ і $HgS\downarrow$.

Після відділення цього осаду в центрифугаті дробним методом визначають іони Co^{2+} і Ni^{2+}, а до осаду додають розчин розведеної нітратної кислоти й нагрівають. При цьому розчиняється лише Cu_2S з окисненням Cu(I) до Cu(II). Після центрифугування в центрифугаті визначають мідь(II) дією розчину аміаку.

Осад $Hgs\downarrow$ розчиняють у бромній воді, а після відділення осаду сірки центрифугуванням у центрифугаті визначають Hg^{2+} дією розчину $SnCl_2$.

Схема аналізу катіонів VI аналітичної групи



Таблиця 7

Зведена таблиця дії ряду реагентів на катіони шостої аналітичної групи

Реагент	Катіон			
	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
Натрій гідроксид (калій гідроксид)	Ос	Об	Ор	Оз
Розчин аміаку	Оз	Об	Ос	Оз
Калію йодид	–	Оп-ч	–	–
Амонію тіоціанат	–	–	Рс	–
Гексаціаноферрат (II) калію	Оч	–	–	–
Реактив Чугаєва	–	–	–	Оч

Умовні позначення: Об, Ос, Оз, Ор, Оп-ч, Оч – осади (білий, зелений, синій, рожевий, помаранчево-червоний, червоний); Рс – розчини (синій).

8. Аналіз суміші катіонів:

8.1. Систематичний хід аналізу суміші катіонів I–VI аналітичних груп.

При аналізі суміші катіонів шести аналітичних груп зустрічаються два типи завдань: аналіз сумішей без осадів і аналіз сумішей з осадом, який, можливо, містить осад: AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, SbOCl, BiOCl й інше.

Аналіз суміші необхідно починати з попередніх випробувань і спостережень: колір, запах, забарвлення полум'я, відношення до води, оцтової й мінеральних кислот, нагрівання, визначення pH середовища і т. ін. Це дозволяє зробити попередні висновки щодо наявності деяких катіонів у суміші. Низькі значення pH указують на можливу присутність у розчині вільних кислот або катіонів, які сильно гідролізуються, наприклад, Bi^{3+}, Hg^{2+} тощо. Лужне середовище розчину вказує на те, що в суміші відсутні катіони, наприклад, Cu^{2+}, Co^{2+} і інші, які утворюють гідроксиди, нерозчинні у воді.

Після проведення попередніх випробувань і спостережень виконують систематичний аналіз.

8.2. Аналіз суміші катіонів I–VI аналітичних груп без осаду.

Катіони NH_4^+, Fe^{2+}, Fe^{3+} виявляють дробними реакціями в окремих порціях аналізованого розчину дією розчину NaOH при нагріванні, $K_3[Fe(CN)_6]$ і $K_4[Fe(CN)_6]$ відповідно. Іони амонію й катіони II–VI аналітичних груп необхідно вилучити з аналізованого розчину, тому що вони заважають виявленню іонів K^+ і Na^+.

Для виявлення іонів Na^+ до окремої порції розчину додають KOH або K_2CO_3 і нагрівають до повного видалення аміаку. Осад відокремлюють центрифугуванням і надалі в аналізі не використовують. Центрифугат нейтралізують оцтовою кислотою (при необхідності випаровують), прохолоджують і виявляють іони натрію дією розчинів $K[Sb(OH)_6]$ або $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$.

Для виявлення іонів K^+ до окремої порції аналізованого розчину додають NaOH або Na_2CO_3 і нагрівають до повного видалення аміаку. Осад відокремлюють центрифугуванням і надалі в аналізі не використовують. Центрифугат нейтралізують оцтовою кислотою (при необхідності випаровують), охолоджують і виявляють іони калію дією розчинів $NaHC_4H_4O_6$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$ або мікрокристалоскопічною реакцією з $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

Катіони II аналітичної групи осаджують із вихідного розчину дією 2M розчину HCl у вигляді нерозчинних хлоридів (AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$). Осад

відокремлюють центрифугуванням і аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу суміші катіонів II аналітичної групи.

Центрифугат містить катіони I, III–VI аналітичних груп. До центрифугату додають розчин 1M H_2SO_4 і етанолу, при цьому утворюється осад ($BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $PbSO_4$). Його відокремлюють центрифугуванням, промивають розчинами амонію ацетату або лугу до повного видалення катіонів Pb^{2+} і аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

Із центрифугату, що містить катіони I, IV–VI аналітичних груп, відокремлюють катіони IV аналітичної групи від суміші катіонів V–VI груп дією групового реагенту (надлишок 6M NaOH, 3%-й розчин H_2O_2). Катіони IV групи залишаються в розчині у вигляді гідроксокомплексів і оксоаніонів, а катіони V–VI груп утворюють осади відповідних оксидів, гідроксидів і основних солей. Осад відокремлюють центрифугуванням. Центрифугат аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи. Для відділення іонів Sb(V) від інших катіонів V, VI аналітичних груп на осад діють 2M розчином HNO_3 і 3%-й H_2O_2. При цьому осади інших катіонів V, VI аналітичних груп розчиняються, $MnO_2 \cdot nH_2O$ и $Co(OH)_3$ відновлюються до Mn^{2+} і Co^{2+}, а Sb(V) залишається у вигляді осаду $HSbO_3$. Осад $HSbO_3$ відокремлюють центрифугуванням і аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу суміші катіонів V аналітичної групи.

Для поділу катіонів V і VI аналітичних груп до центрифугату додають надлишок концентрованого розчину $NH_3 \cdot H_2O$, при цьому катіони V аналітичної групи утворюють осад відповідних гідроксидів і основних солей, а катіони VI групи залишаються в розчині у вигляді аміакатів.

8.3. Аналіз суміші катіонів I-VI аналітичних груп з осадом.

Катіони I аналітичної групи виявляють у вихідній суміші відповідно до систематичного ходу аналізу суміші катіонів I аналітичної групи (див. аналіз суміші катіонів без осаду). Потім до другої порції вихідної суміші послідовно додають концентрований розчин HCl (до pH ~ 2), етанол і розчин 2M H_2SO_4. При цьому в осаді залишаються AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, а в розчин переходять катіони I, IV–VI аналітичних груп. Осад відокремлюють від розчину центрифугуванням і аналізують осад і центрифугат.

З осаду першими відокремлюють Pb^{2+}-іони, для цього його обробляють гарячою водою й центрифугують. У центрифугаті катіони Pb^{2+} виявляють дією розчинів KI або K_2CrO_4. Якщо катіони Pb^{2+} присутні, то осад промивають гарячою водою до негативної проби на іони Pb^{2+} у промивній рідині.

На осад, що залишився, діють концентрованим розчином аміаку. При цьому $AgCl\downarrow$ розчиняється з утворенням комплексного катіона $[Ag(NH_3)_2]^+$, а $Hg_2Cl_2\downarrow$ перетворюється в суміш $NH_2HgCl\downarrow + Hg\downarrow$ чорного кольору. Почорніння осаду свідчить про присутність катіонів Hg_2^{2+}. Осад відокремлюють центрифугуванням і в центрифугаті виявляють Ag^+ дією розчину HNO_3.

Для відділення суміші $HgNH_2Cl\downarrow + Hg\downarrow$ осад обробляють бромною водою при нагріванні в присутності HCl. При цьому суміш $HgNH_2Cl\downarrow + Hg\downarrow$ розчиняється. Розчин, що утворився, відокремлюють центрифугуванням і видаляють. В осаді, що залишився, – сульфати катіонів III аналітичної групи $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ и $PbSO_4$.

Для відокремлення $PbSO_4$ осад обробляють 30%-м розчином CH_3COONH_4 або надлишком розчину NaOH при нагріванні, прохолоджують і центрифугують. Операцію повторюють кілька раз до негативної проби на іони Pb^{2+} у центрифугаті.

Осад, що залишився, аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

Центрифугат, що містить катіони I, IV–VI аналітичних груп, ділять на 3 частини: у першій відкривають катіони Fe^{2+} дією розчину $K_3[Fe(CN)_6]$; у другий – катіони Fe^{3+} розчином $K_4[Fe(CN)_6]$; у третій порції відокремлюють катіони IV аналітичної групи від суміші катіонів V–VI груп дією групового реагенту (надлишок 6M NaOH, 3%-й розчин H_2O_2). Катіони IV групи залишаються в розчині у вигляді гідроксокомплексів і оксоаніонів, а катіони V–VI груп утворюють нерозчинні сполуки – оксиди, гідроксиди й основні солі. Осад відокремлюють центрифугуванням. Центрифугат аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи. Для відділення іонів Sb(V) від інших катіонів V, VI аналітичних груп на осад діють 2M розчином HNO_3 і 3%-й H_2O_2. При цьому осади інших катіонів V, VI аналітичних груп розчиняються, $MnO_2 \cdot nH_2O$ і $Co(OH)_3$ відновлюються до Mn^{2+} і Co^{2+}, а Sb(V) залишається у вигляді осаду $HSbO_3$. Осад $HSbO_3$ відокремлюють центрифугуванням і аналізують відповідно до систематичного ходу аналізу суміші катіонів V аналітичної групи.

Для поділу катіонів V і VI аналітичних груп до центрифугату додають надлишок концентрованого розчину $NH_3 \cdot H_2O$. При цьому катіони V аналітичної групи утворюють осад відповідних оксидів, гідроксидів і основних солей, а катіони VI групи залишаються в розчині у вигляді аміакатів.

ЛЕКЦІЯ VI

ТЕМА: АНІОНИ

Мета: Засвоїти основні поняття, про класифікацію, методику визначення та особливості аналізу аніонів I–III аналітичних груп.

Навчальні питання:

1. Аналіз аніонів.
2. Реакції аніонів першої аналітичної групи:
   2.1. Реакції сульфатів-іонів.
   2.2. Реакції сульфіт-іонів.
   2.3. Реакції карбонат-іонів.
   2.4. Реакції фосфатів-іонів.
   2.5. Реакції силікат-іонів.
3. Реакції аніонів другої аналітичної групи:
   3.1. Реакції хлорид-іонів.
   3.2. Реакції бромід-іонів.
   3.3. Реакції йодид-іонів.
   3.4. Реакції сульфід-іонів.
4. Реакції аніонів третьої аналітичної групи:
   4.1. Реакції нітрат-іонів.
   4.2. Реакції нітрит-іонів.
   4.3. Реакції ацетат-іонів.
5. Систематичний хід аналізу суміші NO_3^- , NO_2^-:
   5.1. Видалення NO_2^--іонів.
   5.2. Виявлення NO_3^--іонів.
6. Систематичний хід аналізу суміші S^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}:
   6.1. Виявлення сульфіду-іона.
   6.2. Видалення S^{2-}.
7. Систематичний хід аналізу суміші Br^-, Cl^- і I^--іонів.

1. Аналіз аніонів.

Аналіз аніонів виконують після виявлення катіонів. Це обумовлено наступними причинами:

- присутність або відсутність деяких аніонів вирішується паралельно з виявленням катіонів. Прикладом може бути визначення As(III), As(V), Mn^{2+}, Cr^{3+} і відповідних їм AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-;

- розчинність солей виявлених катіонів також дозволяє зробити висновки про відсутність тих або інших аніонів. Наприклад, якщо досліджувана речовина розчиняється у воді й містить катіони, що утворюють малорозчинні солі з S^{2-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, то останні відсутні;
- аналізу аніонів заважають усі катіони, крім K^+, Na^+, NH_4^+ у зв'язку з тим, що більшість з них утворюють осади з рядом аніонів або вступають з ними в окисно-відновні реакції.

Тому перед аналізом аніонів катіони важких і лужноземельних металів слід вилучити. Для цього виконують аналітичну операцію одержання содової витяжки. Досліджувану суміш кип'ятять з насиченим розчином Na_2CO_3. Катіони II, III, V, VI аналітичних груп утворюють осад відповідних оксидів, карбонатів, гідроксидів або основних солей (за винятком катіонів IV аналітичної групи).

Наприклад:

$$Hg_2^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow Hg\downarrow + Hg\downarrow + CO_2\uparrow;$$

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow;$$

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow FeCO_3\downarrow;$$

$$4FeCO_3\downarrow + 6H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 4CO_2\uparrow;$$

$$2Co^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow (CoOH)_2CO_3\downarrow + CO_2;$$

$$[SnCl_6]^{2-} + 2CO_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow Sn(OH)_4\downarrow + 2CO_2\uparrow + 6Cl^-;$$

$$Sn(OH)_4\downarrow + 2CO_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow [Sn(OH)_6]^{2-} + 2HCO_3^-.$$

У розчині після центрифугування залишаються аніони, катіони IV групи (гідроксокомплекси й оксоаніони) і катіони I групи.

В отриманому лужному розчині відкривають NO_3^- і NO_2^-, після чого розчин нейтралізують розведеною нітратною кислотою. Нейтралізацію проводять обережно, тому що в кислому середовищі розкладають аніони нестійких кислот, а в лужному середовищі не будуть вилучені іони CO_3^{2-}, які при виконанні проби на присутність аніонів I групи дією групового реагенту $BaCl_2$ утворюють осад $BaCO_3$ і ця група аніонів буде перевідкрита. При одержанні содової витяжки вводять карбонат-іони, тому їх необхідно відкрити в окремій порції розчину до проведення цієї операції. Відкриття більшості аніонів здійснюється дробним методом, в окремих порціях розчину.

Для полегшення ходу аналізу виконують ряд групових проб, що дозволяють встановити присутність обумовлених груп аніонів, які проявляють однакові властивості стосовно деяких реагентів.

Будь-який електроліт складається, окрім катіонів, з аніонів. Тому аналіз солей, кислот, природних вод і промислових розчинів буде неповним без визначення аніонів. Аніони, як це видно з наступної таблиці, розбиваються на три аналітичні групи. До першої відносяться ті аніони, барієві солі яких погано

розчинні. До другої групи аніонів належать ті, які з катіоном Ag утворюють осади, до третьої – решта аніонів.

Аналітичні групи аніонів		
I	**II**	**III**
SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
CO_3^{2-}	Br^-	CH_3COO^-
SiO_3^{2-}	I^-	NO_2^-
PO_4^{3-}	S^{2-}	
BO_2^-		
Групові реактиви		
$BaCl_2$ або $Ba(NO_3)_2$	$AgNO_3$	–

Зрозуміло, що кількість аніонів значно більша, ніж наведено в таблиці. Просто в даному курсі вивчаються найбільш поширені з них.

У першу чергу виконують проби з груповими реагентами. При виконанні проби на присутність аніонів II групи є можливість утворення осадів аніонів I групи при недостатньому підкисленні розчину нітратною кислотою, у результаті чого перевідкривають II групу аніонів. Щоб уникнути цієї помилки, розчин потрібно сильно підкисляти нітратною кислотою.

Проба на аніони-відновники. Ці аніони здатні відновлювати йод і визначаються по знебарвленню розчину йоду. До них відносяться: SO_3^{2-}, S^{2-} й інші. Якщо в якості окиснювача використовувати розчин $KMnO_4$, то можна виявити більше число аніонів, які проявляють відновні властивості, зокрема SO_3^{2-}. Вони знебарвлюють рожевий розчин $KMnO_4$ внаслідок відновлення його до катіонів Mn^{2+}.

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O \quad | \,2$$
$$H_2C_2O_4 - 2\,e \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,H^+ \quad | \,5$$

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5\,H_2C_2O_4 \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8\,H_2O + 10CO_2 + 10H^+$$

Проба на аніони нестійких кислот. При дії 2М розчину HCl аніони кислот (SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, NO_2, S^{2-}) розкладають із виділенням газоподібних продуктів або самі є леткими речовинами (CH_3COO^-).

Проба на аніони, що взаємодіють з концентрованою сульфатною кислотою з виділенням газоподібних продуктів: їх виявляють дією концентрованої H_2SO_4 на сухі солі. До них відносяться: Cl^-, Br^-, I^-, F^-, PO_4^{3-}, SO_3^{2-}, S^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, CH_3COO^-.

При цьому відбуваються наступні реакції.

Наприклад: $NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$.

HCl – безбарвний газ, задушливий у вологому повітрі, розчиняючись у воді, утворює крапельки хлоридної кислоти – «димить».

Аналогічно виділяється HF – газ із різким задушливим запахом. При дії концентрованої H_2SO_4 на броміди й йодиди виділяється суміш HBr і бурого пару брому, йодистого водню й фіолетового пару йоду. Це пояснюється тим, що, виділяється бромистий і йодистий водень, що частково окиснюється концентрованою H_2SO_4 до вільного брому й йоду.

2. Реакції аніонів першої аналітичної групи:

2.1. Реакції сульфатів-іонів.

1. Дія розчинів солей барію.

Сульфати-іони з іонами барію утворюють осад $BaSO_4$ білого кольору, нерозчинний у кислотах і лугах:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\downarrow.$$

2. Дія розчинів солей свинцю.

Сульфати-іони з іонами свинцю утворюють білий осад $PbSO_4$:

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbSO_4\downarrow.$$

Осад розчиняється при нагріванні в лугах і амонію ацетаті:

$$PbSO_4\downarrow + 4OH^- \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-} + SO_4^{2-};$$

$$2PbSO_4\downarrow + 2CH_3COO^- \rightarrow [Pb(CH_3COO)_2 \cdot PbSO_4] + SO_4^{2-}.$$

2.2. Реакції сульфіт-іонів.

1. Дія мінеральних кислот.

При дії мінеральних кислот на сульфіт-іони утворюється сірчиста кислота, яка розкладає на оксид сірки(IV) і воду:

$$SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O.$$

Оксид сірки (IV) виявляють по запаху, а також по знебарвленню розчинів йоду або $KMnO_4$:

$$\begin{array}{l} SO_2 - 2e + 2\,H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 4\,H^+ \quad | \,5 \\ MnO_4^- + 5e + 8\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad | \,2 \end{array}$$

$$5SO_2 + 2\,H_2O + 2MnO_4^- \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 4H^+ + 2Mn^{2+}$$

2. Дія солей барію.

Сульфіт-іони утворюють із іонами барію білий осад $BaSO_3$:

$$SO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_3\downarrow.$$

Осад розчиняється в HCl:

$$BaSO_3\downarrow + 2H^+ \rightarrow H_2SO_3 + Ba^{2+},$$

$$H_2SO_3 \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O.$$

3. Дія відновників.

При дії відновників у кислому середовищі сульфіти утворюють сірководень:

$$SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O.$$

$$\begin{array}{l|l} Zn - 2e \longrightarrow Zn^{2+} & 3 \\ SO_2 + 6e + 6H^+ \longrightarrow H_2S\uparrow + 2\,H_2O & 1 \end{array}$$

$$3\,Zn + 6H^+ + SO_2 \longrightarrow 3Zn^{2+} + 2H_2O + H_2S\uparrow$$

Сірководень легко виявити по почорнінню папірця, попередньо просоченому розчином солі свинцю:

$$H_2S + Pb^{2+} \rightarrow Pb\downarrow + 2H^+.$$

2.3. Реакції карбонат-іонів.

1. Дія мінеральних кислот.

Карбонат-іони при дії кислоти розкладають із виділенням CO_2 і H_2O:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O.$$

При пропусканні CO_2 через вапняну воду утворюється білий осад $CaCO_3$:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O.$$

2. Дія солей барію.

Карбонат-іони з іонами барію утворюють білий осад $BaSO_3$:

$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaCO_3\downarrow,$$

який розчиняється в хлорводневій кислоті:

$$BaCO_3\downarrow + 2H^+ \rightarrow H_2CO_3 + Ba^{2+};$$

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O.$$

3. Дія розчину магнію сульфату.

Карбонат-іони утворюють із іонами магнію білий осад $MgCO_3$:

$$CO_3^{2-} + Mg^{2+} \rightarrow MgCO_3\downarrow.$$

Гідрокарбонати дають подібний осад тільки при кип'ятінні:

$$2HCO_3^- + Mg^{2+} \xrightarrow{\Delta t} MgCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow.$$

4. Дія розчину фенолфталеїну.

Розчин карбонату (1 : 10) при додаванні 2-х крапель розчину індикатору фенолфталеїну зафарбовується в рожевий колір (на відміну від гідрокарбонату).

2.4. Реакції фосфатів-іонів.

1. Дія солей барію.

Фосфати-іони з іонами барію утворюють білий осад:

$$2PO_4^{3-} + 3Ba^{2+} \rightarrow Ba_3(PO_4)_2\downarrow.$$

Осад розчиняється в мінеральних кислотах:

$$Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 6H^+ \rightarrow 3Ba^{2+} + 2H_3PO_4.$$

2. Дія розчину срібла нітрату.

Фосфати-іони з іонами срібла утворюють жовтий осад:

$$3Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow.$$

Осад розчиняється в нітратній кислоті:

$$Ag_3PO_4\downarrow + 3H^+ \rightarrow 3Ag^+ + H_3PO_4,$$

і в розчині аміаку:

$$Ag_3PO_4\downarrow + 6NH_3 \rightarrow 3[Ag(NH_3)_2]^+ + PO_4^{3-}.$$

3. Дія магнезіальної суміші.

Фосфати-іони з магнезіальною сумішшю ($MgCl_2$; $NH_3 \cdot H_2O$, NH_4Cl) утворюють білий кристалічний осад $MgNH_4PO_4$:

$$HPO_4^{2-} + NH_3 + Mg^{2+} \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow.$$

4. Дія молібденової суміші.

Реактивом на PO_4^{3-} є молібденова суміш:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\downarrow + 21NH_4NO_3 + 10H_2O.$$

Випадає жовтий осад амонійної солі гетерополікислоти.

2.5. Реакції силікат-іонів.

1. Дія солей барію.

Силікат-іони з іонами барію утворюють білий осад $BaSiO_3$:

$SiO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSiO_3\downarrow$.

Осад при дії кислот розкладається з утворенням желеподібного осаду кремнієвих кислот змінного складу:

$$BaSiO_3\downarrow + 2H^+ \rightarrow Ba^{2+} + H_2SiO_3\downarrow.$$

2. Дія солей амонію.

Силікат-іони утворюють при дії іонів NH_4^+ желеподібний осад H_2SiO_3:

$$SiO_3^{2-} + 2H_2O \longrightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2OH^-$$

$$2NH_4^+ + 2H_2O \longrightarrow 2NH_3 \cdot H_2O + 2H^+$$

$$SiO_3^{2-} + 2H_2O + 2NH^{4+} \longrightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2NH_3 \cdot H_2O$$

Таблиця 8

Зведена таблиця дії ряду реагентів на аніони І групи

Реагент	Аніони				
	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}
Барію хлорид	Об	Об	Об	Об	Об
Плюмбуму ацетат	Об	–	–	–	–
Хлоридна кислота	–	Г	Г	–	–
Цинк металічний	–	Г	–	–	–
Магнію сульфат	–	–	Об	–	–
Фенолфталеїн розчин	–	–	Рр	–	–
Срібла нітрат	–	–	–	Ож	–
Магнезіальна суміш	–	–	–	Об	–
Молібденова рідина	–	–	–	Ож	–
Амонію хлорид	–	–	–	–	Опр

Умовні позначення: Об, Ож, Опр – осади (білий, жовтий, прозорий желеподібний); Рр – розчини (рожевий); Г – газ.

3. Реакції аніонів другої аналітичної групи:

3.1. Реакції хлорид-іонів.

1. Дія розчину срібла нітрату.

Хлорид-іони з іонами срібла утворюють білий осад AgCl:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow.$$

Осад розчиняється в розчинах аміаку й амонію карбонату:

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-.$$

3.2. Реакції бромід-іонів.

1. Дія розчину срібла нітрату.

Бромід-іони з іонами срібла утворюють блідо-жовтий осад AgBr.

$$Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr\downarrow.$$

Осад частково розчиняється в розчині аміаку:

$$AgBr\downarrow + 2NH_3; \quad [Ag(NH_3)_2]^+ + Br^-.$$

2. Дія окиснювачів.

Бромід-іони при дії окиснювачів (хлорна вода, хлорамін, $KMnO_4$ та інші) у кислому середовищі утворюють вільний бром, який зафарбовує хлороформний шар у жовтогарячий колір:

$$2Br^- + 2e \longrightarrow Br_2 \quad | \ 1$$
$$Cl_2 + 2e \longrightarrow 2\,Cl^- \quad | \ 1$$
$$2\,Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

3.3. Реакції йодид-іонів.

1. Дія розчину срібла нітрату.

Йодид-іони з іонами срібла утворюють жовтий осад AgI:

$I^- + Ag^+ \rightarrow AgI\downarrow$.

2. Дія розчину солей свинцю.

Йодид-іони з іонами свинцю утворюють жовтий осад PbI_2, який розчиняється у воді при нагріванні, при охолодженні він випадає у вигляді золотавих лусочок:

$$2I^- + Pb^{2+} \rightarrow PbI_2\downarrow.$$

3. Дія окиснювачів.

При дії окиснювачів (хлорна вода, NO_2^-, Fe^{3+}) йодид-іони окислюються до вільного йоду, який зафарбовує хлороформний шар у червоно-фіолетовий колір:

$$Cl_2 + 2e \longrightarrow 2\,Cl^- \quad | \ 1$$
$$2I^- - 2e \longrightarrow I_2 \quad | \ 1$$
$$Cl_2 + 2I^- \longrightarrow 2\,Cl^- + I_2$$

При подальшому додаванні хлорної води червоно-фіолетове забарвлення зникає внаслідок окиснення I_2 до безбарвних йодат-іонів:

$$I_2 - 10e + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,IO_3^- + 12H^+ \quad | \ 1$$
$$Cl_2 + 2e \longrightarrow 2\,Cl^- \quad | \ 5$$
$$I_2 + 6H_2O + 5Cl_2 \longrightarrow 2IO_3^- + 12H^+ + 10Cl^-$$

NO_2^-- і Fe^{3+}-іони також окиснять I^- до вільного йоду:

$$NO_2^- + 1e + 2H^+ \longrightarrow NO\uparrow + H_2O \quad | \ 2$$
$$2I^- - 2e \longrightarrow I_2 \quad | \ 1$$
$$2NO_2^- + 4H^+ + 2I^- \longrightarrow 2NO + 2\,H_2O + I_2$$

$$Fe^{3+} + 1e \longrightarrow Fe^{2+} \quad | \ 2$$
$$2I^- - 2e \longrightarrow I_2 \quad | \ 1$$
$$2\,Fe^{3+} + 2I^- \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + I_2$$

3.4. Реакції сульфід-іонів.

1. Дія розчину срібла нітрату.

Сульфід-іони з іонами срібла утворюють чорний осад Ag_2S:

$$S^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2S\downarrow.$$

2. Дія кислот.

При дії кислот на сульфіди виділяється сірководень, який виявляють по запаху або по почорнінню папірця, попередньо просоченого розчином солі свинцю:

$$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S\uparrow;$$

$$H_2S + Pb^{2+} \rightarrow PbS\downarrow + 2H^+.$$

3. Дія натрію нітропрусида $Na_2[Fe(CN)_5NO]$.

Сульфід-іони з натрію нітропрусидом при pH > 7 утворюють комплексну сполуку червоно-фіолетового кольору:

$$S^{2-} + [Fe(CN)_5NO]^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_5NOS]^{4-}.$$

Таблиця 9

Зведена таблиця дії ряду реагентів на аніони II групи

Реагент	Аніони			
	Cl^-	Br^-	I^-	S^{2-}
Аргентуму нітрат	Об	Обж	Ож	Оч
Тетраоксоманганат калію	–	Рж-г	–	–
Плюмбуму ацетат	–	–	Ож	–
Хлорна вода	–	–	Р ч-ф	–
Хлоридна кислота	–	–	–	Г
Натрію нітропруссид	–	–	–	Р ч-ф

Умовні позначення: Об, Обж, Ож, Оч – осади (білий, блідо-жовтий, жовтий, чорний); Ржг, Р ч-ф – розчини (жовтогарячий, червонофіолетовий); Г – газ.

4. Реакції аніонів третьої аналітичної групи:

4.1. Реакції нітрат-іонів.

1. Дія солей заліза(II).

Нітрат-іони з іонами Fe^{2+} у присутності концентрованої сульфатної кислоти утворюють буре кільце $[Fe(NO)]SO_4$:

$$Fe^{2+} + e \longrightarrow Fe^{3+} \quad | \times 3$$

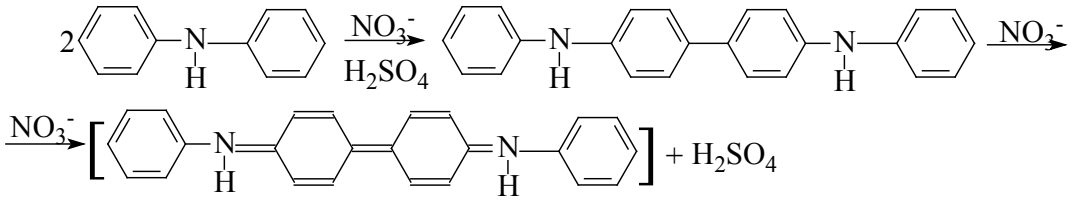
$$NO_3^- - 3e + 4H^+ \longrightarrow NO\uparrow + 2H_2O \quad | \times 1$$

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \longrightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$

$$SO_4^{2-} + Fe^{2+} + NO \rightarrow [Fe(NO)]SO_4.$$

2. Дія розчину дифеніламіну.

Нітрат-іони окислюють дифеніламін, при цьому утворюється сполука синього кольору:



Окиснювачі (NO_2^-, CrO_4^{2-}, MnO_4^- тощо) заважають виявленню NO_3^--іонів цією реакцією.

4.2. Реакції нітрит-іонів.

1. Дія кислоти.

Нітрит-іони при дії сильних кислот утворюють нестійку азотисту кислоту, яка розкладається на оксиди азоту(II) і (IV) і воду:

$$2NO_2^- + 2H^+ \rightarrow 2HNO_2;$$

$$2HNO_2 \rightarrow NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O.$$

2. Дія розчинів калію йодиду.

Нітрит-іони в присутності розведеної мінеральної кислоти й хлороформу окислюють йодид-іони до вільного йоду, хлороформний шар при цьому зафарбовується в червоно-фіолетовий колір:

$$\begin{array}{l|l} NO_2^- + e + 2H^+ \longrightarrow NO + H_2O & 2 \\ 2I^- - 2e \longrightarrow I_2 & 1 \end{array}$$

$$2NO_2^- + 4H^+ + 2I^- \longrightarrow 2NO + 2H_2O + I_2$$

3. Дія розчину калію перманганату.

Нітрит-іони в кислому середовищі знебарвлюють розчин калію перманганату (на відміну від нітрат-іонів):

$$\begin{array}{l|l} MnO_4^- + 5e + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & 2 \\ NO_2^- - 2e + H_2O \longrightarrow NO_3^- + 2H^+ & 5 \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5NO_2^- \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 3H_2O + 5\,NO_3^-$$

4. Дія амонію хлориду.

Нітрит-іони реагують із кристалічним амонію хлоридом (при нагріванні) з утворенням $N_2\uparrow$:

$$2NO_2^- + 6e + 8H^+ \longrightarrow N_2\uparrow + 4\,H_2O \quad | \cdot 1$$
$$2NH_4^+ - 6\,e \longrightarrow N_2\uparrow + 8H^+ \quad | \cdot 1$$
$$NH_4^+ + NO_2^- \longrightarrow N_2\uparrow + 2H_2O$$

Цю реакцію використовують для видалення нітрит-іонів при виявленні нітратів-іонів.

4.3. Реакції ацетат-іонів.

1. Дія кислот.

Ацетат-іони при дії мінеральних кислот утворюють CH_3COOH, яку виявляють по запаху:

$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$.

2. Реакція етерифікації.

Ацетат-іони в присутності концентрованої сульфатної кислоти й етилового спирту при нагріванні утворюють етилацетат з характерним запахом:

$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$;

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \overset{H_2SO_4\,конц.,\ \Delta t}{\leftrightarrow} CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

3. Дія розчину заліза(III) хлориду.

Ацетат-іони з іонами заліза(III) утворюють осад комплексної солі сполуки заліза(III) червоного кольору:

$3Fe^{3+} + 9CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow [Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]CH_3COO\downarrow + 2CH_3COOH$.

Таблиця 10

Зведена таблиця дії ряду реагентів на аніони III групи

Реагент	**Аніони**		
	NO_3^-	**NO_2^-**	**CH_3COO^-**
Сульфат феруму(II)	Рб	–	–
Дифеніламін	Рс	–	–
Кислота сульфатна	–	Г	З
Калію йодид	–	Рч-ф	–
Калію перманганат	–	Рпр	–
Амонію хлорид	–	Г	–
Заліза(III) хлорид	–	–	Оч

Умовні позначення: Оч – осади (червоний); Рб, Рс, Рч-ф, Рпр – розчини (бурий, синій, червоно-фіолетовий, прозорий); Г – газ; З – визначається за запахом.

У ряді випадків доводиться застосовувати певну послідовність виявлення, тобто вдаватися до систематичного ходу аналізу, тому що деякі з аніонів при спільній присутності заважають виявленню один одного. Це має місце в наступних випадках:

1 – NO_2^-, NO_3^-;

2 – SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-};

3 – Cl^-, Br^-, I^-;

4 – AsO_3^{3-}, AsO^{3-}, PO_4^{3-}.

Нітрит-іони заважають виявленню нітрат-іонів з наступної причини. Нітрат-іони виявляють дією надлишку сульфату заліза(III) у присутності концентрованої H_2SO_4. На межі розподілу водного розчину й концентрованої сульфатної кислоти утворюється буре кільце, обумовлене утворенням $[Fe(NO)]SO_4$. В основі реакції лежить процес відновлення NO_3^- до NO іонами Fe^{2+}, надлишок якого утворює комплексна сполука $[Fe(NO)]SO_4$ бурого кольору.

$$Fe^{2+} - 1e \longrightarrow Fe^{3+} \quad | \times 3$$

$$NO_3^- + 3e + 4H^+ \longrightarrow NO\uparrow + 2H_2O \quad | \times 1$$

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \longrightarrow 3Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$Fe^{2+} + NO\uparrow + SO_4^{2-} \rightarrow [Fe(NO)]SO_4.$$

Умови виконання реакції:

● Надлишок $FeSO_4$, який витрачається як на відновлення NO_3^- до NO, так і на взаємодію з NO з утворенням $[Fe(NO)]SO_4$. При недостатній кількості Fe^{2+} комплекс не утворюється.

● Концентрована сульфатна кислота, тому що зазначена реакція протікає тільки в присутності концентрованої сульфатної кислоти.

● Відсутність I^- і Br^-, які окисляються концентрованою сульфатною кислотою з утворенням Br_2, I_2, які утворюють буре або червоно-буре кільце.

● ВідсутністьNO_2^-, які дають із Fe^{2+} саме таку ж реакцію, як і NO_3^-, але не тільки з концентрованою сульфатною кислотою, а також з CH_3COOH, тому перед виявленням NO_3^- треба виявити NO_2^- і, якщо вони присутні, вилучити обережним нагріванням розчину із твердим NH_4Cl. Видалення відбувається по наступному рівнянню реакції:

$$2NO_2^- + 6e + 8H^+ \longrightarrow N_2\uparrow + 4H_2O \quad | \times 1$$

$$2NH_4^+ - 6e \longrightarrow N_2\uparrow + 8H^+ \quad | \times 1$$

$$NH_4^+ + NO_2^- \longrightarrow N_2\uparrow + 2H_2O$$

● Видалення I^- і Br^- перед виявленням NO_3^- проводять додаванням Cl_2 у кислому середовищі й наступним нагріванням з видаленням у вигляді I_2 і Br_2.

5. Систематичний хід аналізу суміші NO_3^- , NO_2^-:

5.1. Видалення NO_2^--іонів.

До окремої порції вихідного розчину додають кристалічний NH_4Cl і нагрівають до повного видалення N_2:

$$NO_2^- + NH_4^+ \xrightarrow{\Delta t} N_2\uparrow + 2H_2O.$$

5.2. Виявлення NO_3^--іонів.

До розчину, отриманого у п. 5.1, додають кристалик заліза(II) сульфату й концентровану сульфатну кислоту. Поява бурого кільця свідчить про присутність NO_3^--іонів:

$$\begin{array}{l} Fe^{2+} - 1e \longrightarrow Fe^{3+} \\ NO_3^- + 3\,e + 4H^+ \longrightarrow NO\uparrow + 2H_2O \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} 3 \\ 1 \end{array}$$

$$3Fe^{3+} + NO_3^- + 4H^+ \longrightarrow 3\,Fe^{3+} + NO\uparrow + 2\,H_2O$$

$$SO_4^{2-} + Fe^{2+} + NO\uparrow \rightarrow [Fe(NO)]SO_4.$$

Проведенню реакції заважають I^-, Br^--іони, тому що вони окисняються концентрованою H_2SO_4 до I_2 і Br_2. Тому їх попередньо видаляють дією хлорної води в присутності HCl при нагріванні до повного видалення I_2 і Br_2 .

Якщо в розчині присутні одночасно SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}-іони, застосовують систематичний хід аналізу, оскільки вони заважають відкриттю один одного.

Всі ці аніони, крім SO_4^{2-}, є відновниками й знебарвлюють розчин йоду й перманганату калію. Усі вони виділяють газоподібні продукти при дії розведених мінеральних кислот.

Якщо в розчині присутні S^{2-} і SO_3^{2-}-іони, то при підкисленні його будуть виділятися одночасно H_2S і SO_2:

$$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S\uparrow.$$

Між H_2S і SO_2 відразу відбудеться окисно-відновна реакція:

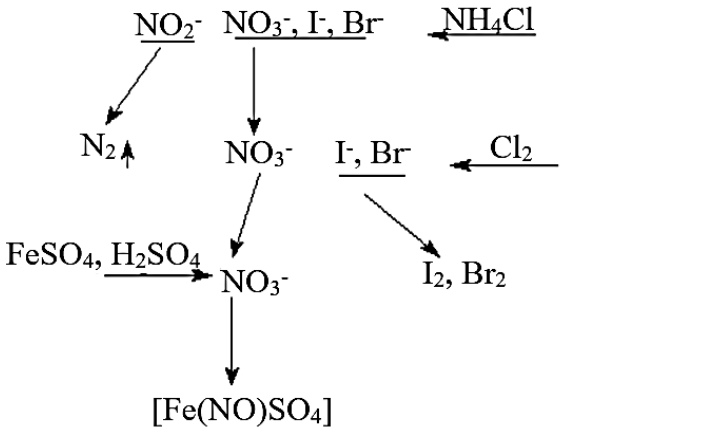
$$\begin{array}{l} H_2S - 2e \longrightarrow S\downarrow + 2\,H^+ \\ SO_2\uparrow + 4e + 4H^+ \longrightarrow S\downarrow + 2H_2O \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} 2 \\ 1 \end{array}$$

$$2H_2S + SO_2\uparrow + 4H^+ \longrightarrow 3S\downarrow + 4\,H^+ + 2H_2O$$

$$2H_2S + SO_2\uparrow \rightarrow \quad 3S\downarrow + 2H_2O.$$

В результаті цієї реакції буде виявлений той газ, який виявився у надлишку. Нарешті, SO_3^{2-}-іони заважають відкриттю S^{2-}-іонів з нітропрусидом натрію.

Схема аналізу суміші аніонів NO_2^-, NO_3^-, I^-, Br^-



6. Систематичний хід аналізу суміші S^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}:

6.1. Виявлення сульфіду-іона.

Спочатку проводять реакцію виявлення S^{2-}-іонів дією натрію нітропруссида (попередньо створюють середовище дією $NaHCO_3$). У присутності S^{2-}-іонів утворюється комплексна сполука червоно-фіолетового кольору:

$$S^{2-} + [Fe(CN)_5NO]^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_5NOS]^{4-}.$$

6.2. Видалення S^{2-}.

Для цього до досліджуваного розчину додають надлишок катіонів Zn^{2+} (наприклад, у вигляді нітратного цинку) або карбонату кадмію: сульфід-іони випадають в осад у вигляді сульфіду цинку:

$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow,$$

осад сульфіду цинку, що випав, відфільтровують і в осаді відкривають сульфід-іон по виділенню H_2S після обробки осаду хлоридною кислотою. Виділення сірководню виявляють по почорнінню фільтрувального паперу, змоченим ацетатом свинцю.

$$\downarrow Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2S\uparrow;$$

$$H_2S + Pb^{2+} \rightarrow Pb + 2H^+.$$

У фільтраті залишаються SO_3^{2-}, SO_4^{2-}-іони.

7. Систематичний хід аналізу суміші Br^-, Cl^- і I^--іонів.

Аналіз суміші цих аніонів затруднений тим, що всі вони зі срібла нітратом утворюють осади, нерозчинні в нітратній кислоті. Тому при спільній присутності цих аніонів аналіз ведуть у наступний спосіб. Аналізований розчин ділять на 2 частини. В окремій пробі відкривають Cl^- дією надлишку срібла нітрату в нітратнокислому середовищі. При цьому Cl^-, Br^-, I^- випадають в осад: AgI↓, AgBr↓, AgCl↓.

Відповідно до розчинності цих солей останнім буде осаджуватися Cl^--іон. Тому, щоб не втратити його, потрібно обов'язково перевірити повноту осадження. Отриманий осад відфільтровують, промивають до негативної проби на Ag^+ і обробляють 12%-м розчином карбонату амонію. При цьому AgCl частково розчиняється з наступної причини.

Карбонат амонію, як сіль слабкої основи й слабкої кислоти у водному розчині гідролізується за наступним рівнянням реакції:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-};$$

1) $NH_4^+ + H_2O \rightarrow NH_4OH + H^+$;

2) $CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-$;

3) $HCO_3^- + H_2O \rightarrow H_2CO_3 + OH^-$.

Як відомо, гідроліз переважно йде по другому рівнянню, тому що в цьому випадку утворюється найбільш слабкий електроліт (HCO_3^-) тобто:

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow NH_4OH + HCO_3^-.$$

Таким чином, середовище в розчині лужне. Гідроксидні іони зв'язують іони водню, що утворюються за першим рівнянням, що сприяє посиленню гідролізу NH_4^+. У результаті цього в розчині $(NH_4)_2CO_3$ утворюється деяка кількість NH_4OH, що розкладається з виділенням NH_3:

$$NH_4OH \rightarrow NH_3 + H_2O.$$

В аміаку, що утворюється, розчиняється AgCl за наступним рівнянням:

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-.$$

В осаді, що нерозчинився, AgBr↓ та AgI↓ видаляють, а у фільтраті відкривають Cl^- додаванням концентрованої нітратної кислоти.

Помутніння розчину свідчить про присутність Cl^--іонів.

Для відділення Cl^- треба підібрати таку кількість розчину аміаку, у якій найбільш розчинний AgCl розчиняється хоча б частково, а більш важко розчинні AgBr і AgI не розчиняються зовсім.

Така дозована кількість аміаку є в 12%-му розчині карбонату амонію. Якщо для цієї мети брати розчин аміаку, у якому частково розчинний AgBr:

$AgBr + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Br^-$, то Cl^- буде перевідкритий, тому що при наступному підкисленні фільтрату відбудеться помутніння розчину за рахунок утворення AgBr, який помилково можна прийняти за AgCl.

У другій порції аналізованого розчину, що містить Cl^-, Br^-, I^-, відкривають Br^-, I^- у такий спосіб. Додають до розчину бензол або хлороформ і невеликими порціями хлорну воду при енергійному збовтуванні. При цьому спочатку окиснюється I^--іони до вільного йоду:

$$2\,I^- - 2e \longrightarrow I_2 \qquad E^0_{I_2/2I^-} = 0{,}545\ В$$

$$Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^- \qquad E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}359\ В$$

$$2\,I^- + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2\,Cl^- \qquad ЕРС = 0{,}814\ В$$

Потім Br^- до вільного брому:

$$2Br^- - 2e \longrightarrow Br_2 \qquad E^0_{Br_2/2Br^-} = 1{,}087\ В$$

$$Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^- \qquad E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}359\ В$$

$$2Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl^- \qquad ЕРС = 0{,}272\ В$$

Йод і бром, що виділяються, екстрагуються бензолом або хлороформом, який зафарбовується йодом у червоно-фіолетовий колір і маскує червоно-буре забарвлення брому, тобто йод заважає виявленню бромід-іонів.

Для виявлення Br^- до розчину продовжують додавати хлорну воду доти, доки червоно-фіолетове забарвлення шару бензолу або хлороформу зникне внаслідок повного окиснення йоду в безбарвний IO_3^--іон за рівнянням:

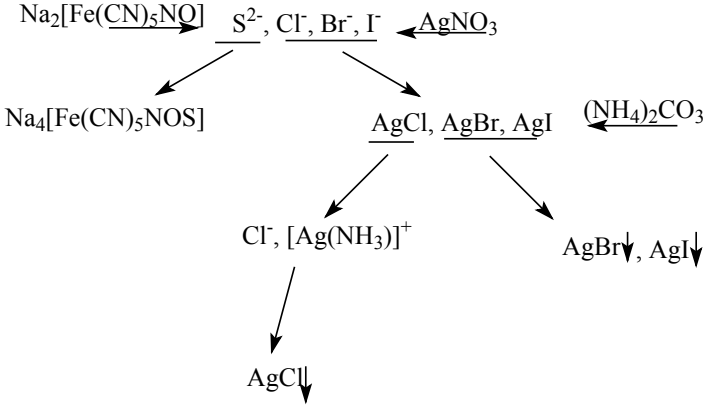
$$I_2 - 10e + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,IO_3^- + 12\,H^+ \quad | \cdot 1$$

$$Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^- \quad | \cdot 5$$

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \longrightarrow 2IO_3^- + 10Cl^- + H^+$$

При цьому шар бензолу зафарбовується в характерний для брому червоно-бурий колір.

Схема аналізу суміші аніонів S^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-



ЛЕКЦІЯ VII

ТЕМА: КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Мета: Сформувати уявлення про основи кількісного аналізу, а саме про умови осадження і одержання вагової форми, засвоїти основні поняття, що стосуються аналізу та методів розрахунку.

Навчальні питання:

1. Введення в кількісний аналіз.
2. Класифікація методів кількісного аналізу.
3. Гравіметричний аналіз:
   3.1. Класифікація гравіметричних методів аналізу.
4. Умови осадження кристалічних і аморфних осадів:
   4.1. Фільтрування.
   4.2. Висушування й прожарювання осаду.
   4.3. Точність гравіметричних визначень.
   4.4. Аналітичні ваги. Правила поводження з ними.

1. Введення в кількісний аналіз.

Кількісний аналіз призначений для встановлення кількісного складу компонентів в аналізованій пробі. Йому передує якісний аналіз, що встановлює, які компоненти (елементи, іони, молекули) присутні в аналізованій пробі.

Кількісний аналіз буває трьох видів: повний, частковий, загальний.

При ***повному*** кількісному аналізі встановлюється повна кількісна сполука всіх компонентів, які присутні в аналізованій пробі. Повний аналіз вимагає більших витрат часу й праці.

При виконанні ***часткового*** аналізу визначається вміст лише заданих компонентів.

Загальний аналіз установлює вміст кожного елемента в аналізованому зразку незалежно від того, до складу яких сполук вони входять. Такий аналіз зазвичай називають ***елементним.***

2. Класифікація методів кількісного аналізу.

Методи кількісного аналізу можна розділити на три великі групи: ***хімічні, фізичні, фізико-хімічні***.

Хімічні методи засновані на використанні різних по типу хімічних реакцій, що протікають кількісно: обмінних, осаджувальних, окисно-відновних і реакцій комплексоутворення. До хімічних відноситься гравіметричний і титриметричний (об'ємний) методи аналізу.

Гравіметричний метод аналізу заснований на вимірі маси обумовленого компонента після його виділення у вигляді гравіметричної форми. Метод характеризується високою точністю, але тривалий і трудомісткий. У біотехнологічному аналізі його застосовують в основному для визначення вологості й зольності досліджуваних речовин.

Титриметричний метод аналізу заснований на введенні в точно відмірений об'єм розчину аналізованої речовини точно відміреного об'єму розчину відомої концентрації – титранта. Титрант вводиться доти, поки аналізована речовина повністю прореагує з ним. Цей момент називають кінцевою точкою титрування й установлюють за допомогою спеціальних хімічних індикаторів або інструментальними методами. Серед хімічних методів кількісного аналізу це є найпоширенішим методом.

Хімічні методи аналізу, хоча і є в цей час основними в хімічних лабораторіях, у багатьох випадках не відповідають зростаючим вимогам до аналізу, таким як висока чутливість, експресність, селективність, автоматизація й інше. Цих недоліків позбавлені **інструментальні методи** аналізу, які можна розділити на три великі групи: *оптичні, електрохімічні, хроматографічні.*

3. Гравіметричний аналіз:
3.1. Класифікація гравіметричних методів аналізу.

Гравіметричний метод заснований на точному вимірі маси речовини відомої сполуки, хімічно пов'язаної з обумовленим компонентом і виділеною у вигляді сполуки або у вигляді простої речовини. Класична назва методу – ваговий аналіз. Гравіметричний аналіз заснований на законі збереження маси речовини при хімічних перетвореннях і є найбільш точним з хімічних методів аналізу: межа виявлення становить 0,10 %; правильність (відносна помилка методу) – ±0,2 %.

У гравіметричному аналізі використовують методи осадження, відгонки (прямої і непрямої), виділення, термогравіметрії, електрогравіметрії.

У **методі осадження** обумовлений компонент вступає в хімічну реакцію з реагентом, утворюючи малорозчинну сполуку. Після проведення ряду аналітичних операцій (Таблиця 11) твердий осад відомої сполуки зважують і проводять необхідні обчислення.

Таблиця 11

№	Зміст проведення аналізу
1	Розрахунок маси наважки речовини, що аналізують та її зважування
2	Розчинення наважки
3	Створення умов осадження
4	Осадження (одержання осадженої форми)
5	Відокремлення осаду фільтруванням
6	Промивання осаду
7	Одержання гравіметричної форми (висушування, прокалювання до постійної маси)
8	Зважування гравіметричної форми
9	Розрахунок результатів аналізу

Методи відгонки можуть бути прямі й непрямі. У методі *прямої відгонки* обумовлений компонент виділяють із проби у вигляді газоподібного продукту, уловлюють і потім визначають його масу. У *методах непрямої* відгонки масу газоподібного продукту визначають по різниці мас аналізованого компонента до й після термічної обробки. У практиці біотехнологічного аналізу цей метод можливо застосовувати при визначенні вологості досліджуваної речовини, рослинної сировини тощо.

У **методі виділення** обумовлений компонент виділяють із розчину при електролізі на одному з електродів (електрогравіметрія). По збільшенню маси електрода знаходять масу речовини, що виділилась на електроді.

У **термогравіметричному аналізі** фіксують зміну маси речовини в процесі нагрівання, що дозволяє судити про перетворення, що відбуваються, і встановити склад проміжних продуктів.

Електрогравіметричний аналіз заснований на електролітичному виділенні металів і зважуванні отриманого на електроді осаду. Основною фізичною умовою електролітичного поділу металів є певна напруга, при якому осаджуються одні й не виділяються інші метали.

В аналітичній практиці найбільш широке застосування знаходить гравіметричний метод осадження, який і буде розглянутий більш докладно.

4. Умови осадження кристалічних і аморфних осадів.

Осадження вважають найважливішою операцією гравіметричного аналізу. При виконанні її необхідно правильно вибрати осаджувач, розрахувати його кількість, дотримати певних умов осадження, переконатися в повноті осадження іона з розчину.

Вибір осаджувача. Осаджувач вибирають, виходячи з ряду вимог, що висуваються до осаду. Осад, що виходить (так *звана осаджувана форма*) має насамперед мати якомога меншу розчинністю у воді. Наприклад, іон Ba^{2+} утворить небагато малорозчинних солей: карбонат, оксалат, хромат і сульфат. Розчинності їх є такими (в моль/л.): $BaC_2O_4 – 1,6 \cdot 10^{-7}$; $BaCrO_4 – 2,4 \cdot 10^{-10}$; $BaCO_3 – 8,0 \cdot 10^{-9}$; $BaSO_4 – 1,1 \cdot 10^{-10}$. Очевидно, що при гравіметричному визначенні іони Ba^{2+} варто осаджувати у вигляді сульфату $BaSO_4$, що має найменшу величину добутку розчинності.

Крім того, одержуваний осад повинен легко відфільтровуватись й добре відмиватися від домішок. Ці властивості найбільш характерні для великокристалічних осадів.

Нарешті, форма, що осаджується має при повному прожарюванні перетворюватися у *вагову форму*. Сполука вагової форми має точно відповідати певній хімічній формулі; інакше неможливо провести обчислення результатів аналізу. Наприклад, осад гідроокису заліза $Fe(OH)_3$ у результаті прожарювання повністю переходить у оксид заліза Fe_2O_3. Останній й називають ваговою формою й саме її зважують наприкінці аналізу. Подібно цьому при визначенні алюмінію осаджується форма – гідроксид алюмінію $A1(OH)_3$ – та перетворюється після прожарювання у вагову – оксид алюмінію $A1_2O_3$.

Разом з цим, вагова форма не має змінювати своєї маси на повітрі через поглинання пару води й оксиду вуглецю або внаслідок часткового розкладання. Наприклад, хром визначають гравіметрично у вигляді оксиду Cr_2O_3 (молекулярна маса 152) і у вигляді хромату $BaCrO_4$ (молекулярна маса 253,3). Втрата 1 мг осаду Cr_2O_3 дає при перерахунку на хром помилку в 0,7 мг, а втрата 1 мг осаду $BaCrO_4$ викликає при рахунках кількості хрому помилку тільки в 0,2 мг.

При осадженні в розчині протікають два взаємозалежних процеси: виникнення дрібних зародкових кристалів і їх подальший ріст. Отже, треба по можливості зменшити число центрів кристалізації й підсилити ріст кристалів, що уже утворилися. Для досягнення цих цілей необхідно, щоб розчин був якомога менш пересиченим. Дійсно, із сильно пересиченого розчину осаджується безліч дрібних зародкових кристалів, які майже не укрупнюються. І, навпаки, у мало пересиченому розчині створюються умови для подальшого росту невеликої кількості кристалів, що утворилися.

Можливо мале перенасичення розчину й одержання крупнокристалічного осаду досягається при дотриманні умов, перерахованих у Таблиці 12.

Чистота кристалічних осадів. Питома поверхня кристалічних осадів (площа осаду, віднесена до одиниці маси, $см^2/г$) зазвичай мала, тому співосадження за рахунок адсорбції незначне. Однак інші види співосадження, пов’язані із забрудненням всередині кристала, можуть привести до помилок.

Таблиця 12

Умови осадження кристалічних і аморфних осадів

Фактор, що впливає	Характер осаду	
	кристалічний	**аморфний**
Концентрація розчинів речовини й осаджувача	До розведеного розчину досліджуваного речовини додають розведений розчин осаджувача	До концентрованого розчину досліджуваного речовини додають концентрований розчин осаджувача
Швидкість осадження	Розчин осаджувача додають по краплях	Розчин осаджувача додають швидко
Температура	Осадження ведуть із гарячих розчинів (70–80 °С) гарячим розчином осаджувача	Осадження ведуть із гарячих розчинів (70–80 °С)
Змішування	Осадження роблять при безперервному перемішуванні	
Присутність сторонніх речовин	Додають речовини, що підвищують розчинність (зазвичай сильні кислоти)	Додають електроліти-коагулянти
Час осадження	Довгостроково витримують осад у розчині для «дозрівання» («старіння»)	Фільтрують відразу після осадження

Відомі два види співосадження в кристалічних осадах:

1) ***інклюзія*** — домішки у вигляді індивідуальних іонів або молекул гомогенно розподілені по всьому кристалу;

2) ***оклюзія*** — нерівномірний розподіл численних іонів або молекул домішки, що потрапили в кристал через недосконаліть кристалічної решітки.

Ефективним способом зменшення оклюзії є «старіння» («дозрівання») осаду, у ході якого відбувається мимовільний ріст більш великих кристалів за рахунок розчинення дрібних часток, удосконалюється кристалічна структура осаду, скорочується його питома поверхня, внаслідок чого десорбуються й переходять у розчин домішки поглинених раніше речовин. Час «дозрівання» осаду можна скоротити, нагріваючи розчин з осадом.

Чистота аморфних осадів суттєво зменшується в результаті процесу адсорбції, тому що аморфний осад складається із часток з неупорядкованою структурою, що утворюють пухку пористу масу з великою поверхнею. Найбільш

ефективним способом зменшення адсорбції є ***переосадження.*** У цьому випадку відфільтрований осад розчиняють і знову осаджують. Переосадження істотно подовжує аналіз, але воно неминуче для гідратованих заліза (III) і алюмінію оксидів, цинку й марганцю гідроксидів і т. п. Процесом, зворотним коагуляції аморфного осаду, є його ***пептизація*** – явище, у результаті якого коагульований колоїд повертається у вихідний дисперсний стан. Пептизація часто спостерігається при промиванні аморфних осадів дистильованою водою. Ця помилка усувається при правильному виборі промивної рідини для аморфного осаду.

4.1. Фільтрування.

Фільтруванням відокремлюють отриманий осад від розчину, що містить сторонні домішки. Старанність виконання цієї операції позначається на точності визначень.

У гравіметричному аналізі застосовують не звичайний фільтрувальний папір, а так звані *беззольні фільтри.* У процесі виготовленні їх промивають кислотами (HCl, HF) і в такий спосіб видаляють більшу частину мінеральних речовин. Маса золи, що утвориться при спалюванні одного беззольного фільтра, буває настільки мала, що нею нехтують. Зазвичай масу золи від фільтра того або іншого розміру вказують на обкладинці пачки. Промисловість випускає беззольні фільтри декількох сортів, що розрізняються по діаметру (6, 7, 9 і 11 см). Залежно від щільності паперу пачка кожного сорту позначена певним кольором (Рис. 1).



Рис. 1. Типи фільтрів



Рис. 2. Фільтрування

Чорна або червона стрічка – найменш щільні, тобто це є швидкі великопористі фільтри; їх використовують для відділення аморфних осадів гідроксидів $Fe(OH)_3$, $A1(OH)_3$ та інших.

Біла стрічка – фільтри середньої щільності, що застосовуються для відділення більшості кристалічних осадів. *Синя стрічка* – фільтри малопористі, найбільш щільні й повільно фільтруючі; застосовують їх для відділення малокристалічні осадів сульфату барію $BaSO_4$ і оксалату кальцію CaC_2O_4.

Перед початком фільтрування вибирають фільтр необхідної щільності й розміру. При цьому керуються не об'ємом фільтрованої рідини, а кількістю відокремлюваного осаду. Осад повинен заповнити не більше половини об'єму фільтру інакше виникнуть утруднення з його промиванням.

Для фільтрування підбирають скляну лійку з кутом 60° і такого розміру, щоб фільтр не доходив до верхнього краю її на 5–10 мм.

Далі приступають до так званої *декантації,* тобто обережно зливають відстояну рідину з осаду, намагаючись не скаламутити осад, щоб пори фільтру якомога довше не забилися твердими частками й фільтрування відбувалося швидше. Рідину зливають на фільтр тільки по скляній паличці, що тримають прямовисно (Рис. 2); нижній кінець її має перебувати приблизно на середині бічної поверхні фільтра, але не торкатись його. Фільтрування декантацією продовжують доти, поки ще вдається зливати рідину з осаду. Коли ж вся вона декантується, приступають до промивання осаду, що залишився в склянці.

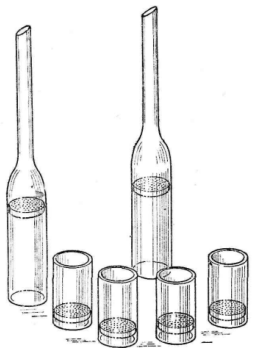


Рис. 3. Фільтруючі тиглі й лійки

Крім паперових фільтрів, у гравіметрії застосовують також скляні фільтруючі тиглі й лійки (Рис. 3). В них усередину впаяна скляна пориста пластинка, що слугує фільтруючим шаром. Існує кілька сортів фільтруючих тиглів (від № 1 до 4) з різними розмірами пор. Фільтрують через них при зниженому тиску (розрідженні) за допомогою вакуум-насоса (Рис. 4). Фільтруючі тиглі дуже зручні для відділення кристалічних осадів.

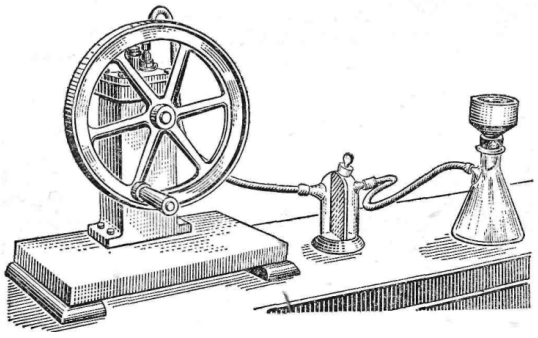


Рис. 4. Фільтрування через порцелянову лійку

4.2. Висушування й прожарювання осаду.

Відфільтрований і промитий осад ще містить вологу; зазвичай його висушують і прожарюють. Ці операції дозволяють отримати речовину з певним хімічним складом.

Висушування осаду. Осад висушують разом з фільтром. Лійку з осадом накривають листком вологого фільтрувального паперу. Її краї щільно притискають до зовнішньої поверхні лійки, лишній папір видаляють. Виходить паперова кришечка, щільно притиснена на лійці, що захищає осад від пилу.



Рис. 5. Сушильна шафа

Після цього лійку з осадом варто помістити на 20–30 хв у сушильну шафу, що має полиці із круглими отворами (див. Рис. 5). В одне з них і вставляють лійку. Температуру в шафі підтримують не вище 90–105 °С – при більш сильному нагріванні фільтр обвуглюється й розпадається.

Прожарюють осади в порцелянових тиглях різних розмірів. Перш ніж приступитися до прожарювання, необхідно довідатися масу порожнього тигля. Для цього тигель попередньо прожарюють до постійної м а с и, тобто доти, поки маса його перестане змінюватися. Прожарюють тиглі в електричній муфельній печі (Рис. 6), у тигельній печі або на газовому пальнику, але обов'язково при тих же температурних умовах, при яких передбачається прожарювати осад.



Рис. 6. Муфельна піч

Про температуру прожарювання орієнтовно судять по кольорах розжарювання муфельної (тигельної) печі:

Початок темно-червоного розжарювання ~525 °С.

Темно-червоне розжарювання ~700 °С.

Яскраво-червоне розжарювання ~900–1000 °С.

Світло-жовтогаряче розжарювання ~1200 °С.

Біле розжарення ~1300 °С.

Сліпуче-біле розжарювання ~1400–1500 °С.

Призначений для прожарювання тигель беруть тигельними щипцями за край і поміщають у муфельну піч. Після 25–30 хв прожарювання його виймають із печі, дають охолонути на аркуші азбесту (або на гранітній плитці) і переносять в ексикатор (Рис. 7). Останній закривають кришкою не відразу, а через 1–2 хв; інакше при охолодженні в ексикаторі створюється розрідження й кришку буде важко відкрити. Потім ексикатор відносять у вагову кімнату й залишають на 15–20 хв, щоб тигель прийняв температуру ваг і зважування було правильним.

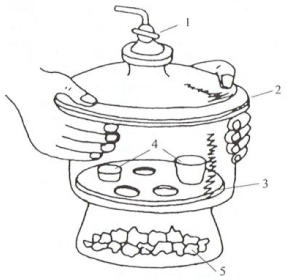


Рис. 7. Ексикатор

1 – кран; 2 – пришліфована кришка; 3 – керамічна вкладка; 4 – тиглі; 5 – водовіднімаюча речовина.

Зваживши тигель на аналітичних вагах, його знову прожарюють 15–20 хв, прохолоджують в ексикаторі й повторюють зважування. Результати всіх зважувань неодмінно записують у лабораторний журнал.

Прожарювання осаду. Кристалізаційна (або конституційна) вода, що може містити навіть висушений осад, повинна бути повністю вилучена шляхом прожарювання. Крім того, при прожарюванні нерідко відбувається хімічне розкладання речовини.

Наприклад, оксалат кальцію $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, одержаний при осадженні іонів Ca^{2+} оксалатом амонію, уже при висушуванні втрачає кристалізаційну воду:

$$CaC_2O_4 \cdot H_2O \rightarrow CaO_2O_4 + H_2O.$$

При слабкому прожарюванні він виділяє оксид вуглецю й перетворюється в карбонат кальцію:

$$CaC_2O_4 \rightarrow CO\uparrow + CaCO_3.$$

Нарешті, при сильному прожарюванні карбонат кальцію розкладається з утворенням двоокису вуглецю й оксиду кальцію:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow.$$

По масі окису кальцію й обчислюють результат визначення. Температура й тривалість прожарювання осадів можуть бути різні.

4.3. Точність гравіметричних визначень.

Вміст тієї або іншої складової частини аналізованої речовини визначають не одним виміром, а в результаті цілого ряду операцій і вимірів. Тим часом виконання їх може бути пов’язане з похибками. Так, можливі похибки при відборі й обробці середньої проби, при взятті аналітичної наважки, при осадженні, а також при фільтруванні, промиванні й зважуванні осаду. Природньо, що всі вони позначаться на результаті аналізу. Як би ретельно не виконувалося визначення, результат його завжди містить деяку похибку, тобто

трохи відрізняється від дійсного вмісту обумовленого компонента в речовині. Похибки аналізу поділяють на систематичні (постійні) і випадкові.

Систематичні похибки обумовлені постійними причинами, пов'язаними із застосовуваним методом аналізу. Тому їх можна переглянути й або уникнути, або внести в обчислення необхідне виправлення. Розглянемо найважливіші види систематичних похибок.

Всі похибки, обумовлені недоліками вибраного методу аналізу (наприклад, не цілком кількісним протіканням реакції, частковим розчиненням осаду, розкладанням його при прожарюванні й т. п.), називають *методичними.* Вони завжди знижують точність визначення, усунути їх дуже важко.

Похибки, що залежать від кваліфікації працюючого й від ретельності виконання окремих аналітичних операцій, вважають *оперативними.* Вони виникають, наприклад, через недостатнє або надмірне промивання осаду, прожарювання його при занадто високій температурі, зважування гарячого предмета й т. п. При акуратній роботі ці помилки зводяться до мінімуму і їх можна не враховувати. Однак при відсутності навичок вони можуть бути настільки великі, що результат аналізу виявляється зовсім неправильним.

Похибки, обумовлені суб'єктивними особливостями виконавця, називають *індивідуальними.*

Бувають похибки, пов'язані з особливостями застосовуваних приладів і реактивів. Вони викликаються недостатньою точністю ваг або використанням неперевірених різноваг, наявністю домішок у реактивах і т. п.

Випадкові похибки обумовлюються різного роду випадковими причинами, як, наприклад, різким підвищенням температури в сушильній шафі або в муфельній печі, потраплянням у розчин або в тигель сторонніх речовин. Заздалегідь передбачати й урахувати такі помилки неможливо. Щоб виключити вплив випадкових помилок на результат аналізу, виконують кілька паралельних визначень (зазвичай два). Якщо при цьому виходять близькі результати, то беруть із них середнє арифметичне. Зі збільшенням кількості повторних визначень точність середнього арифметичного підвищується (до відомої межі) і, таким чином, зменшується величина відхилення від дійсного вмісту компонента в аналізованій речовині.

Відхилення результатів окремих визначень від середнього арифметичного характеризує *відтворюваність* того або іншого методу. Однак гарну відтворюваність визначень (тобто одержання близьких результатів) ще не можна вважати доказом точності методу. Справді, метод, що є досить неточним, може давати гарну відтворюваність визначень. Остання вказує тільки на відсутність випадкових похибок, але нічого не говорить про похибки методичні, повторювані при всіх паралельних визначеннях. У навчальних лабораторіях найчастіше обмежуються однократними визначеннями.

Помилки гравіметричних визначень виражають різними способами й підрозділяють на абсолютні й відносні.

Абсолютна похибка являє собою різницю між знайденим результатом аналізу й дійсним вмістом компонента, що визначається в досліджуваній речовині.

Наприклад, якщо дійсний вміст кристалізаційної води в хлориді барію $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ становить 14,75 %, а в результаті аналізу було знайдено 14,68 %, то абсолютна помилка визначення дорівнює: 14,68 – 14,75 = -0,07 %.

Відносна похибка, як говорить сама назва, це відношення абсолютної помилки до вимірюваної величини. Таке відношення, крім того, множать на 100, щоб виразити похибку у відсотках.

Так, відносна похибка визначення кристалізаційній води у $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ становить: (-0,07/14,75) · 100 = -0,48 %.

Відносна похибка може мати як негативне, так і позитивне значення. Нею користуються частіше, ніж абсолютною, тому що вона краще характеризує точність визначення.

У ході аналізу похибки окремих операцій можуть частково (або повністю) компенсувати один одного. Така компенсація має місце, наприклад, коли всі зважування, що відносяться до визначення, проводять на тих самих вагах і тими самими наважками.

В цілому гравіметричний аналіз більш точний, ніж титриметричний, але гравіметричні визначення набагато триваліші.

Про відсутність випадкових похибок судять по відтворюваності визначень. Відтворюваність установлюють шляхом математичної обробки результатів аналізу, заснованої на теорії імовірності. Зазвичай використають алгебраїчні методи розрахунку відтворюваності.

Якщо виконано n визначень і отримані величини $x_1, x_2, \ldots, x_n$, то середнє її арифметичне x дорівнює:

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + \cdots + x_n)/n$$

Оскільки всяка похибка (як позитивна, так і негативна) характеризує відхилення від середнього арифметичного, при обчисленні відтворюваності знаки відхилень відкидають. Тому середнє відхилення $d_{сер}$ знаходять як суму відхилень без знаків, ділену на число спостережень n:

$$d_{сер} = \frac{\Sigma(x_1 - \bar{x})}{n}$$

де x_i – результати окремих спостережень, а x – середнє арифметичне.

У більшості випадків цього рівняння досить для характеристики відтворюваності результатів аналізу.

Проте у теорії імовірності прийнятий більше строгий вираз для характеристики похибки через так зване середнє квадратичне відхилення окремого визначення S:

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma(x_1 - \overline{x})^2}{n-1}}$$

Це рівняння точніше, тому що в знаменнику підкореневого виразу стоїть *n*–1, що унеможливлює розрахунок відтворюваності на підставі одного досліду. Крім того, при зведенні у квадрат негативні значення відхилень стають позитивними.

Математичну статистику при аналітичних роботах використають рідко, тому що, як правило, не виконують більше двох паралельних дослідів. Частіше зрівнюють середні арифметичні величини з даними, одержуваними по перевіреному стандартному методу.

Обчислення в гравіметричному аналізі.

Обчислення результатів аналізу не відрізняються складністю.

Результати гравіметричних визначень виражають у відсотках від вихідної кількості речовини. Для цього потрібно знати величину наважки аналізованої речовини, масу отриманого осаду і його хімічну формулу.

Гравіметричні визначення переслідують різні цілі. В одному випадку необхідно визначити вміст того або іншого елемента в хімічно чистій речовині, наприклад вміст барію в хлориді барію $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. В інших випадках потрібно знайти вміст діючої речовини в якій-небудь біотехнологічній продукції або взагалі в речовині, що має домішки. Наприклад, потрібно визначати вміст хлориду барію $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ у придбаному хлориді барію.

Техніка визначень в обох наведених випадках може залишатися однаковою, але розрахунки при цьому будуть різні.

Приклад 1. Визначити вміст чистого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ у зразку технічного хлориду барію. Наважка становить 0,5956 г. Маса осаду сульфату барію $BaSO_4$ після прожарювання 0,4646 г.

Розв'язок. Визначення засноване на реакції, що протікає за рівнянням:

$BaCl_2 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl + 2H_2O$

244,30 233,40

Насамперед обчислюють, якій кількості $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ відповідає знайдена в аналізі кількість $BaSO_4$:

233,40 г $BaSO_4$ виходять із 244,30 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$;

0,4646 г $BaSO_4$ виходять з *x* г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

$x = (0{,}4646 - 244{,}30)/233{,}40 = 0{,}4862$ г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Потім виражають вміст чистого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ у відсотках від вихідної наважки технічного хлориду барію:

0,5956 г технічного продукту становлять 100 %;

0,4862 г чистого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ – *x %*;

$x = (0{,}4862 \cdot 100)/0{,}5956 = 81{,}83$ %.

Технічний хлорид барію містить 81,83 % чистого $BaCl_2 \cdot 2H_20$.

Приклад 2. Визначити вміст барію в зразку хімічно чистого хлориду барію $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Наважка чистого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ дорівнює 0,4872 г. Маса осаду сульфату барію $BaSO_4$ після прожарювання складає 0,4644 г.

Розв'язок. Спочатку обчислюють скільки барію (атомна маса 137,40 г) утримується в отриманому осаді сульфату барію:

в 233,40 г $BaSO_4$ утримується 137,40 г Ba;

в 0,4644 г $BaSO_4$ – x г Ba;

$x = (0,4644 – 137,40)/233,40 = 0,2733$ г.

Очевидно, що ця ж кількість барію входила перед реакцією до складу наважки $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Тому можна скласти пропорцію:

0,4872 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ становлять 100 %;

0,2733 г Ba – x %;

$x = (0,2733 \cdot 100)/0,4872 = 56,09$ %.

Отже, хлорид барію $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ містить 56,09 % барію.

У практиці біотехнологічного й сільськогосподарського аналізу визначення, як правило, роблять по готових формулах. При всіх розрахунках зі складними числами варто користуватися логарифмами.

Велике значення мають записи в лабораторному журналі. Вони є документом, що підтверджує виконання аналізу.

4.4. Аналітичні ваги. Правила поводження з ними.

Аналітичні ваги — це точний фізичний прилад, користування яким допускається при строгому дотриманні правил, що забезпечують необхідну відтворюваність і точність зважування (Рис. 8).



Рис. 8 Аналітичні ваги

Правила поводження з аналітичними вагами включають наступні основні вимоги:

1. Ваги мають бути встановлені на жорстко закріпленій поверхні, що захищає їх від різних струсів, і в спеціально обладнаному приміщенні – ваговій кімнаті.

2. Неприпустимі різкі коливання температури, дія прямих сонячних променів, а також корозійний вплив на аналітичні ваги хімічних речовин.

3. Гранично припустима навантаження аналітичних ваг повинна бути не більш 200 г.

4. При зважуванні предметів на аналітичних вагах необхідно, щоб вони мали температуру вагової кімнати.

5. До й після кожного зважування необхідно перевіряти нульову точку ваг.

6. По закінченню зважування необхідно переконатися, що аретовані ваги повністю розвантажені й дверцята футляра щільно закриті.

ЛЕКЦІЯ VIII

ТЕМА: ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ

Мета: Сформувати уявлення про основи кількісного аналізу, а саме титриметрії, її переваги і недоліки в порівнянні з іншими хімічними та фізико-хімічними методами; засвоїти основні поняття, що стосуються титриметричного аналізу та методів розрахунку.

Навчальні питання:

1. Сутність титриметричного (об'ємного) аналізу. Реакції, що використовуються в титриметричному аналізі, і вимоги до них.
2. Класифікація методів титриметричного аналізу.
3. Способи вираження концентрації розчинів.
4. Розрахунки в титриметричному аналізі.
5. Розчини, які застосовуються в титриметрії.
6. Техніка роботи. Мірний посуд.
7. Точність аналізу.

1. Сутність титриметричного (об'ємного) аналізу. Реакції, що використовуються в титриметричному аналізі, і вимоги до них.

Титриметричний (об'ємний) аналіз – один з розділів кількісного аналізу, заснований на точному вимірі об'єму розчину реагенту (титранта), що вступив у хімічну реакцію з обумовленою речовиною. Концентрація розчину реагенту повинна бути точно відома. Розчин реагенту (титранта) з точно відомою концентрацією називають ***стандартним*** або ***титрованим робочим розчином.***

Найбільш важливою операцією титриметричного аналізу є ***титрування*** – процес поступового додавання титрованого робочого розчину до обумовленої речовини. Титрування продовжують доти, доки кількість титранта не стане еквівалентним кількості реагуючої з ним речовини, яку визначають.

Момент титрування, коли титрант доданий у кількості, еквівалентній обумовленій речовині, називається ***точкою еквівалентності.*** Слід зазначити, що на практиці часто визначають не точку еквівалентності, а кінцеву точку титрування. Ці точки часто не збігаються, але близькі. ***Кінцеву точку титрування*** можна визначати за зміною забарвлення розчину, за зміною фізико-хімічних властивостей титрованого розчину або ж за допомогою

індикатора. Найчастіше для її визначення вводять індикатор («свідок») – допоміжна речовина. Його дія зводиться до того, що по закінченню реакції між титрованою речовиною й титрантом у присутності невеликого надлишку титранта індикатор зазнає зміни, видимі на око (міняє забарвлення розчину або осаду, утворює осад).

У ряді випадків при титруванні можна обходитися без індикаторів (безіндикаторне титрування). Наприклад, кінцеву точку титрування в перманганатометрії встановлюють у результаті забарвлення, яке виникає при додаванні зайвої краплі забарвленого розчину титранта $KMnO_4$ (безіндикаторний метод).

Хімічні реакції, що застосовуються в титриметричних методах аналізу, повинні відповідати наступним вимогам:

- реакція має протікати з достатньою швидкістю й бути практично необоротною;
- взаємодія між досліджуваною речовиною й титрантом має відбуватися стехіометрично, із чітким фіксуванням кінцевої точка титрування;
- не мають протікати побічні реакції;
- у розчині мають бути відсутніми речовини, що заважають ходу основної реакції або фіксуванню кінцевої точки титрування.

Переваги титриметричних методів аналізу: швидкість проведення, висока точність, простота використовуваної апаратури, можливість визначення декількох речовин в аналізованій пробі, можливість автоматизації процесу титрування.

2. Класифікація методів титриметричного аналізу.

В залежності від типу реакції, що лежить в основі титрування, розрізняють наступні методи аналізу.

1. Метод кислотно-основного титрування.

В основі цього методу лежать кислотно-основні реакції, пов’язані із зміною кислотності розчину у процесі титрування. Різка зміна pH спостерігається у точці еквівалентності. Для її фіксації використовують pH-індикатори, які змінюють своє забарвлення в залежності від pH розчину.

2. Метод окисно-відновного титрування.

В основі цього методу лежать реакції окиснення-відновлення. В процесі титрування змінюється потенціал розчину. Для визначення точки еквівалентності використовують окисно-відновні (редокс) індикатори, які змінюють своє забарвлення в залежності від потенціалу розчину.

3. Метод осадження і комплексоутворення.

Титриметричні методи аналізу з використанням реакцій осадження і комплексоутворення об’єднані в одну групу методів, оскільки багато реакцій

осадження за певних умов є і реакціями комплексоутворення, і навпаки, реакції комплексоутворення закінчуються утворенням малорозчинних сполук.

Точку еквівалентності в цих методах визначають як індикаторними, так і без індикаторними методами.

За способом титрування розрізняють:

а) пряме титрування;

б) зворотнє (титрування залишку);

в) непряме (титрування замісника).

В методах **прямого титрування** іон чи компонент, що визначається, титрують титрованим розчином або навпаки.

До методів **непрямого титрування** належать метод заміщення та метод зворотного титрування (метод залишків).

Метод заміщення полягає в тому, що іони, які визначаються, заміщують еквівалентною кількістю інших іонів, які вже можна визначити прямим титруванням. Цей метод використовують, якщо є труднощі з фіксацією точки еквівалентності.

Метод зворотного титрування (метод залишків) полягає в тому, що до аналізованого розчину додають точно відомий надлишок титрованого розчину реактиву і титрують цей надлишок відповідним робочим розчином. Метод застосовують в тому випадку, коли немає відповідного індикатора для визначення точки еквівалентності або коли реакція проходить надто повільно.

Спосіб приготування **титранту** залежить від властивостей вихідної речовини з якої готують стандартний розчин. Якщо речовина відноситься до стандартних, то з неї готують **первинний стандартний розчин**. До стандартних речовин висувають такі вимоги:

- речовина має легко одержуватись в хімічно-чистому вигляді, мати відомий склад, який відповідає хімічній формулі;

- бути стійкою при зберіганні, як в сухому вигляді, так і в розчині;

- речовина має добре розчинятися у воді (або в іншому розчиннику);

- мати по можливості, велику молярну масу, що зменшує помилки при зважуванні наважки.

До стандартних речовин відносять: калію дихромат $K_2Cr_2O_7$; калію бромат $KBrO_3$; оксалатну кислоту $H_2C_2O_4$; натрію оксалат $Na_2C_2O_4$; буру $Na_2B_4O_7$ тощо.

Речовини, які не відповідають цим вимогам, відносяться до нестандартних речовин. З них готують **вторинні стандартні речовини.** В цьому випадку готують розчин наближеної концентрації, дещо більшої, ніж потрібно за розрахунками. Концентрацію одержаного розчину встановлюють за допомогою стандартних речовин або іншого стандартного розчину. Встановлення точної концентрації вторинного стандартного розчину (стандартизація титранту) за стандартними речовинами проводять двома способами:

- окремих наважок;
- піпетування.

В кислотно-основному титруванні користуються різними методами встановлення точки еквівалентності. Найбільш широко використовують для цієї мети різні органічні речовини, які мають характер кислот, які міняють своє забарвлення в залежності від величини pH розчину. Деякі індикатори є амфолітами, тобто мають кислотні і основні властивості, відомі також індикатори з основними властивостями. Кислотні індикатори характеризуються рівновагою:

$$HInd \leftrightarrow H^+ + Ind^-.$$

Молекулярна форма (HInd) відрізняється за забарвленням від іонної (солевої) форми Ind^-.

Константа дисоціації індикатора є основною характеристикою індикатора:

$$K_{інд.} = \frac{[H^+] \bullet [Ind^-]}{[HInd]}$$

Найважливіші представники:

- метиловий фіолетовий;
- метиловий оранжевий;
- метиловий червоний;
- лакмус;
- фенолфталеїн та інші.

Якщо відома стала $К_{інд.}$, можна розрахувати умови, за яких даний індикатор міняє своє забарвлення.

При поступовій зміні кислотності середовища забарвлення індикатора досить різко змінюється в деякому інтервалі значень pH розчину. Цей інтервал, в якому із зміною pH розчину помітно змінюється колір індикатора, називається **інтервалом переходу індикатора**, причому $pH = pК_{інд} \pm 1$. Значення інтервалу переходу індикатора потрібне при виборі індикатора при титруванні.

В об'ємному аналізі зручніше характеризувати індикатор не інтервалом переходу, а показником титрування. В межах інтервалу переходу можна знайти значення pH, при якому спостерігається різка зміна забарвлення індикатора. Це значення pH називається **показником титрування** і позначається pT. Величина pT визначає pH кінця титрування. pT має значення, близьке до $pК_{інд}$ і знаходиться приблизно в середині інтервалу переходу. Вибір pH-індикаторів проводиться двома способами: за продуктами реакції та за кривими титрування.

Вибір за продуктами реакції проводиться з врахуванням pH середовища розчину в кінцевій точці титрування. Якщо pH середовища ≥ 7, то потрібно

використовувати індикатор, інтервал переходу забарвлення якого знаходиться в лужній області значень pH. Наприклад:

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O.$$

Продукт реакції **$Na_2C_2O_4$** – сіль, що піддається гідролізу, утворюючи лужне середовище:

$$Na_2C_2O_4 + HOH \rightarrow NaHC_2O_4 + NaOH;$$
$$NaHC_2O_4 + HOH \rightarrow H_2C_2O_4 + NaOH.$$

$H_2C_2O_4$ – оксалатна кислота, яка є слабкою. В даному визначенні використовують фенолфталеїн, інтервал переходу забарвлення якого лежить в межах pH = 8,2–10,0.

Якщо продукт реакції в кінцевій точці титрування утворює кисле середовище (pH < 7), то підходить індикатор, інтервал переходу забарвлення якого лежить в кислій області значень pH. Наприклад:

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow H_2CO_3 + NaCl.$$

Для визначення кінцевої точки титрування можна використати метилоранж (інтервал переходу pH = 3,1–4,0).

Найбільш точним є вибір індикатора за кривими титрування. Крива титрування графічно відображає зміну pH розчину в процесі титрування. Будують графік залежності pH від V титранту і для титрування підходить індикатор, інтервал переходу забарвлення якого повністю або частково знаходиться в межах стрибка титрування.

3. Способи вираження концентрації:

1) Масова частка – це кількість грамів розчиненої речовини, що міститься в 100 г розчину:

$$W,\% = \frac{m_{р.р.} \bullet 100\%}{m_{р-ну}}$$

2) Титр розчину – це кількість грамів розчиненої речовини, що міститься в 1 $см^3$ розчину (вимірюється в $г/см^3$):

$$T = \frac{m_{р.р.}}{V_{р-ну}} = \frac{C_н \bullet E}{1000}$$

3) Молярність (молярна концентрація) – це кількість розчиненої речовини, що міститься в 1 $дм^3$ розчину (вимірюється в $моль/дм^3$):

$$C_M = \frac{m_{р.р.}}{M \bullet V_{р-ну}}$$

4) Нормальність (нормальна концентрація) – це кількість молярних мас еквівалентів, що міститься в 1 $дм^3$ розчину(вимірюється в $моль/дм^3$):

$$C_н = \frac{m_{р.р.}}{E \bullet V_{р-ну}}$$

5) Титр титранту за досліджуваною речовиною – це кількість грамів досліджуваної речовини, що еквівалентна 1 см^3 титранту:

$$T_{титранту/досл.реч.} = \frac{m_{досл.реч.}}{V_{титранту}} = \frac{C_{н(титранту)} \bullet E_{досл.реч.}}{1000}$$

4. Розрахунки в титриметричному аналізі:

1. Розрахунок маси наважки, необхідної для приготування заданого об'єму стандартного розчину відомої концентрації:

$$m_i = \frac{C_{H,i} \cdot V_i \cdot M_{e,i}}{1000}, \quad (1)$$

де $C_{H,i}$ – молярна концентрація еквівалента стандартного розчину, моль-екв/л;

$M_{e,i}$ – молярна маса еквівалента речовини, г/моль-екв;

V_i – об'єм розчину, мл.

2. Розрахунки вмісту речовини за методом окремих наважок при прямому титруванні:

$$m_A = \frac{C_{титр.} \cdot V_{титр.} \cdot M_{e,A}}{1000}; \quad (2)$$

$$m_A = V_{титр.} \cdot T_{B/A}; \quad (3)$$

$$w_A,\% = \frac{C_{H,титр.} \cdot V_{титр.} \cdot M_{e,A} \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав.}}, \quad (4)$$

де $V_{титр.}$ – об'єм титрованого розчину, мл;

$C_{H,титр.}$ – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, моль-екв./л;

$M_{e,A}$ – молярна маса еквівалента речовини, що визначається, г/моль-екв.;

$T_{B/A}$ – титр титрованого розчину В за речовиною А, г/мл;

$m_{нав.}$ – маса наважки, г.

3. Розрахунок вмісту речовини при титруванні методом аліквотування:

$$w_A,\% = \frac{C_{H,титр.} \cdot V_{титр.} \cdot M_{e,A} \cdot V_{м.к.} \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав.} \cdot V_{ал.}}, \quad (5)$$

де $V_{титр.}$ – об'єм титрованого розчину, мл;

$C_{H,титр.}$ – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, моль-екв./л;

$M_{e,A}$ – молярна маса еквівалента речовини, що визначається, г/моль-екв.;

$m_{нав.}$ – маса наважки, г;

$V_{ал.}$ – об'єм аліквоти, що брали для титрування, мл;

$V_{М.К.}$ – об'єм мірної колби, мл.

4. Розрахунки вмісту речовини при зворотному титруванні:

$$w_A,\% = \frac{(C_{H,надл.} \cdot V_{надл.} - C_{H,титр.} \cdot V_{титр.}) \cdot M_{e,A} \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав.}}, \qquad (6)$$

де $C_{H,надл.}$ – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, надлишок якого додається до розчину, який аналізують, моль-екв./л;

$V_{надл.}$ – об'єм надлишкового титрованого розчину, мл;

$C_{H,титр.}$ – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, яким титрується надлишок, моль-екв./л;

$V_{титр.}$ – об'єм цього титрованого розчину, мл;

$M_{e,A}$ – молярна маса еквівалента речовини, що визначається, г/моль-екв.;

$m_{нав.}$ – маса наважки, г.

5. Розрахунки молярної маси еквівалента:

- кислоти: $$M_{e,к.} = \frac{M_{к.}}{n_{H^+}}, \qquad (7)$$

де $M_{к.}$ – молярна маса кислоти, г/моль;

n_{H^+} – число іонів H^+, що містить кислота;

- основи: $$M_{e,осн.} = \frac{M_{осн.}}{n_{OH^-}}, \qquad (8)$$

де $M_{осн.}$ – молярна маса основи, г/моль;

n_{OH^-} – число іонів OH^-, що містить основа;

- солі: $$M_{e,с.} = \frac{M_{с.}}{n_{Me} \cdot Z_{Me}}, \qquad (9)$$

де $M_{с.}$ – молярна маса солі, г/моль;

n_{Me} – кількість іонів металу;

Z_{Me} – заряд іонів металу.

Для окисно-відновних реакцій молярна маса еквівалента речовини, що приймає в ній участь, розраховується за рівнянням:

$$M_{e,i} = \frac{M_i}{n} \qquad (10)$$

де M_i – молярна маса речовини, г/моль;

n – кількість електронів, що приймає участь в окисно-відновному процесі цієї речовини.

Задача. Розрахуйте масу наважки $K_2Cr_2O_7$, яку необхідно взяти для приготування 1,5 л 0,1021 н розчину $K_2Cr_2O_7$. Розчин призначений для окисно-відновного титрування.

Розв'язування. Масу наважки для приготування розчину заданої концентрації та об'єму розрахуємо за рівнянням (1):

$$m_i = \frac{C_{H,i} \cdot V_i \cdot M_{e,i}}{1000}.$$

Оскільки реактив призначений для окисно-відновного титрування, то молярну масу еквівалента $K_2Cr_2O_7$ обчислимо, виходячи з рівняння:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O;$$

$$M_{e,K_2Cr_2O_7} = \frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{n} = \frac{294}{6} = 49\,\text{г/моль-екв.}$$

Тоді $$m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{0{,}1021 \cdot 1500 \cdot 49}{1000} = 7{,}5\,\text{г.}$$

5. Розчини, які застосовуються в титриметрії.

Основним розчином у титриметричному аналізі є стандартний (титрований) розчин – титрант, за допомогою якого визначають вміст речовини в досліджуваній пробі, тому що його концентрація встановлена з достатньою точністю (±0,2 %).

Існує два способи приготування титрованих розчинів:

1. На аналітичних терезах беруть точну наважку речовини, розчиняють її в мірній колбі в невеликій кількості води й доводять до мітки дистильованою водою. Приготовлений цим способом розчин називається ***первинним стандартним розчином,*** або ***розчином із приготовленим титром.*** Первинні стандартні розчини готовлять тільки зі стандартних речовин, що відповідають ряду вимог:

- речовина має бути легко отримувана в хімічно чистому вигляді, точно відповідати хімічній формулі;
- має бути стійкою при зберіганні як у сухому вигляді, так і в розчині;
- добре розчинятися у воді або в іншому розчиннику, якщо використовується метод неводного титрування;
- по можливості має мати більшу молярну масу.

Цим способом можна приготувати титровані розчини таких речовин як $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, $H_2C_2O_4$, $Na_2B_4O_7$ і інші.

Деякі речовини важко одержати в чистому вигляді через їх велику гігроскопічність, окиснюваність киснем повітря або здатності взаємодіяти із вуглекислим газом. Наприклад, луги (NaOH, KOH) крім води містять домішки відповідних карбонатів і гідрокарбонатів внаслідок поглинання CO_2 з повітря. У цьому випадку готовлять розчин приблизної концентрації – трохи більшої, ніж необхідно по розрахунках. Титр отриманого розчину встановлюють за допомогою стандартних речовин або стандартних розчинів інших речовин. Приготовлений у такий спосіб розчин титранта називають ***вторинним стандартним розчином*** або ***розчином із установленим титром.***

Для приготування титрованих розчинів часто використовують фіксанали. ***Фіксанал*** або ***стандарт-титр*** – це запаяна скляна ампула, що містить точно певну кількість речовини в сухому вигляді або розчині. Найчастіше в ампулі міститься 0,1 моль речовини. Для приготування титрованого розчину ампулу розбивають, її вміст кількісно переносять у мірну колбу необхідної місткості (зазвичай 1 л), розбавляють дистильованою водою, доводять до мітки й ретельно перемішують.

Визначення титру вторинного стандартного розчину по стандартних речовинах можна виконувати двома способами:

1) способом окремих наважок;

2) способом піпеткування.

Спосіб окремих наважок. На аналітичних терезах зважують окремі, близькі по величині наважки стандартної речовини (масу наважки розраховують із урахуванням мінімального об’єму титранта, який дозволяє виконувати відмірювання з достатньою точністю – 0,2 %; цей об’єм при роботі з макробюреткою рівний 20 мл), розчиняють їх у зручному для титрування об’ємі води й титрують стандартним розчином.

Спосіб піпеткування. Розраховану наважку стандартної речовини зважують на аналітичних терезах, кількісно переносять у мірну колбу, розчиняють у дистильованій воді й доводять об’єм розчину водою до мітки. Аліквоту приготовленого в такий спосіб розчину піпеткою переносять у конічну колбу й титрують стандартним розчином.

6. Техніка роботи. Мірний посуд.

У титриметрії використовують спеціальний посуд для точного вимірювання розчинів: бюретки, мірні колби й піпетки. При допоміжних операціях застосовують посуд для приблизного виміру об'ємів: циліндри й мензурки.

Бюретки, у які поміщають розчин титранта, залежно від призначення бувають різних розмірів і конструкцій. Звичайна лабораторна бюретка (макробюретка) являє собою скляну циліндричну градуйовану трубку зі звуженим кінцем, на який надівається гумовий перехідник з відтягнутою скляною трубочкою.



Рис. 9. Бюретка для титрування

Гумовий перехідник затискають затискачем або в нього поміщають скляну кульку. Якщо натискати гумку в області кульки, то між кулькою й гумовою трубкою утворюються вузькі канали, через які й виливається стандартний розчин. Іноді звужений кінець бюретки має скляний кран (Рис. 9).

За допомогою бюреток вимірюють точний об'єм розчину, витрачений на титрування. Об'єм розчину визначають по різниці рівнів до й після титрування.

У лабораторній практиці зазвичай використовують бюретки місткістю 25,00 і 50,00 мл. Градуювання бюретки починається зверху, де перебуває початок відліку – нульовий відлік. Більші поділки бюретки відповідають мілілітрам, малі поділки – десятим часткам мілілітра. При відліках оцінюють соті частини мілілітра: при цьому відстань між сусідніми поділками подумки ділять на п'ять частин. Для точних розрахунків рівень очей повинен перебувати на рівні меніска рідини. Якщо в бюретці втримується безбарвний розчин, то відлік проводиться по нижній границі меніска, якщо забарвлений, – по верхній. Відлік по бюретці проводять із точністю ±0,02 мл. Градуюють бюретки на виливання.

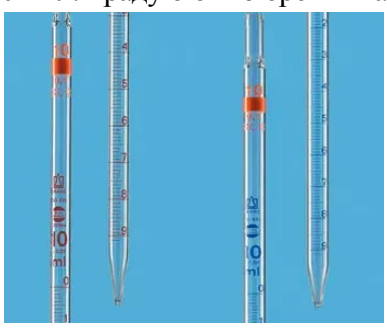


Рис. 10. Піпетки мірні

Піпетки. Це вузькі довгі трубки з розширенням посередині. На верхній вузькій частині трубки піпетки наноситься риска, що обмежує певний об'єм. На піпетці зазначені місткість і температура, при якій відбувалося калібрування (Рис. 10). Застосовують також циліндричні піпетки, які градуйовані так, як і бюретки.



Рис. 11. Мірні колби

Мірні колби – це колби з довгими вузькими шийками. На шийку нанесена кругова мітка, до якої необхідно заповнювати колбу. На колбі вказують її місткість і температуру калібрування (Рис. 11). Мірні колби різняться по місткості: 25,00; 50,00; 100,00; 200,00; 250,00; 500,00; 1000,00; 2000,00 мл.

7. Точність аналізу.

У титриметричному аналізі основними операціями є зважування наважки досліджуваної речовини й відмірювання об'єму титранта. Звичайно допустима відносна похибка титриметричного аналізу становить ±0,2 %. Тому з не меншою точністю необхідно виконувати й зазначені вище операції. Абсолютна похибка A_X відмірювання об'ємів за допомогою макробюреток (25,00; 50,00 см^3) із ціною розподілу 0,1 см^3 становить ±0,04 см^3. Виходячи із цього, розраховують мінімальний об'єм ***X***, см^3, який можна відміряти з похибкою, що не перевищує ±0,2 %, за формулою:

$$X = \frac{\Delta X}{A} \cdot 100$$

де ***A*** = 0,2 % – відносна помилка відмірювання.

Підставивши чисельні значення, одержуємо:

$$X = \frac{\pm 0{,}04}{\pm 0{,}2} \cdot 100 = 20 см^3$$

ЛЕКЦІЯ IX

ТЕМА: КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

Мета: Сформувати уявлення про принцип кислотно-основного титрування та про індикатори, що використовуються в цьому методі; засвоїти основні поняття, методи розрахунку результатів аналізу.

Навчальні питання:

1. Теоретичні основи методу.

2. Індикатори методу кислотно-основного титрування.

3. Інтервал переходу індикатора.

4. Показник титрування індикатора.

1. Теоретичні основи методу.

У кислотно-основному титруванні як **робочі розчини** використовують розчини сильних кислот (HCl, H_2SO_4) або сильних основ (NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$) концентрації від 0,05 до 1 моль/л. Розчини кислот стійкі і можуть довго зберігатися. Розчини лугів зберігають у парафінованому або фторопластовому посуді, щоб не допустити взаємодії зі склом. Розчини лугів поглинають CO_2 з повітря.

Приготувати розчин точної концентрації кислоти або лугу із реактивів, що є у продажу, не можна. *Точну концентрацію розчинів установлюють по одному з первинних стандартів*. До первинних стандартів висувають жорсткі вимоги:

1) речовина має бути хімічно чистою;

2) склад речовини має точно відповідати хімічній формулі (наприклад, має бути певна кількість кристалізаційної води $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$);

3) речовина має бути стійкою при зберіганні;

4) бажана якомога більша величина молярної маси еквівалента.

Розрізняють **ацидиметричне титрування**, у якому в якості титранту використовують розчини сульфатної або хлоридної кислот, і **алкаліметричне** титрування, де титрантом є розчини гідроксиду натрію або калію.

Відповідно до сили кислот і основ можливі такі **типи кислотно-основної взаємодії:**

1) між сильною кислотою і сильною основою;

2) між сильною кислотою і слабкою основою;

3) між слабкою кислотою і сильною основою;

4) між слабкою кислотою і слабкою основою.

Внаслідок взаємодії кислоти і основи утворюються сіль і вода.

У першому випадку утворюється сіль сильної кислоти і сильної основи. Такі солі у водних розчинах не зазнають гідролізу, і в точці еквівалентності, коли кислота цілком нейтралізована лугом, реакція буде нейтральна, тобто pH дорівнюватиме 7. Як приклад титрування сильної кислоти сильною основою можна навести взаємодію між гідроксидом натрію і хлоридною кислотою. Внаслідок цієї реакції утворюється хлорид натрію, розчин якого має нейтральну реакцію:

$$NaOH + HCl = H_2O + NaCl.$$

Крива титрування сильної кислоти сильною основою наведена на Рис. 12.

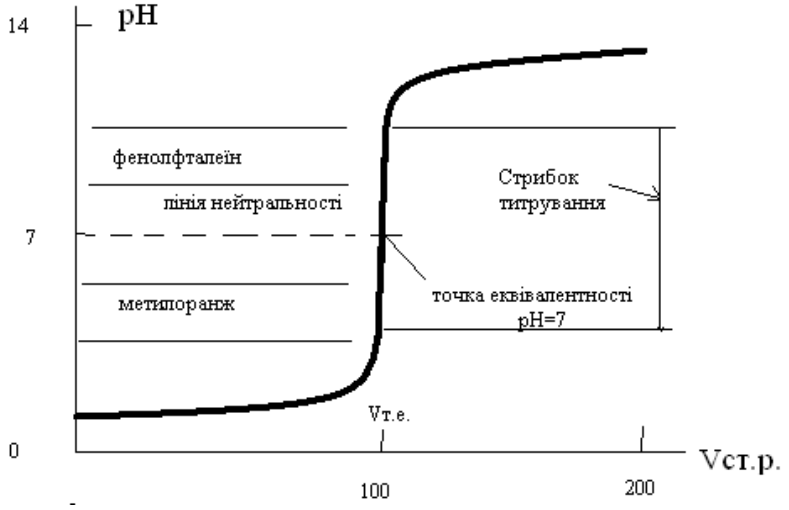


Рис. 12. Крива титрування сильної кислоти сильною основою

Аналіз кривої титрування дозволяє зробити наступні висновки:

1. Крива титрування симетрична відносно лінії нейтральності.

2. Точка еквівалентності знаходиться на лінії нейтральності.

3. Точка еквівалентності знаходиться на стрибку титрування, величина якого дорівнює висоті вертикальної ділянки кривої титрування.

4. Чим більше концентрації кислоти і основи, тим більшою є висота стрибка титрування.

5. В якості індикатора придатні і метилоранж і фенолфталеїн.

Зрозуміло, що крива титрування сильної основи сильною кислотою буде дзеркальним відображенням кривої титрування сильної кислоти сильною основою.

У другому випадку в точці еквівалентності утвориться сіль сильної кислоти і слабкої основи. Прикладом такого титрування є взаємодія між гідроксидом амонію і хлоридною кислотою:

$$NH_4OH + HCl = H_2O + NH_4Cl.$$

Солі слабких основ і сильних кислот у водних розчинах гідролізуються:

$$NH_4Cl + HOH \leftrightarrow NH_4OH + HCl,$$

або в іонному вигляді:

$$NH_4^+ + Cl^- + HOH \leftrightarrow NH_4OH + H^+ + Cl^-.$$

Скоротивши спільні іони, матимемо:

$$NH_4^+ + HOH \leftrightarrow NH_4OH + H^+.$$

Звідси видно, що в результаті реакції гідролізу в розчині збільшується концентрація водневих іонів. Таким чином, у точці еквівалентності при титруванні слабкої основи сильною кислотою реакція буде кислою, $pH < 7$.

Крива титрування слабої основи сильною кислотою наведена на Рис. 13.

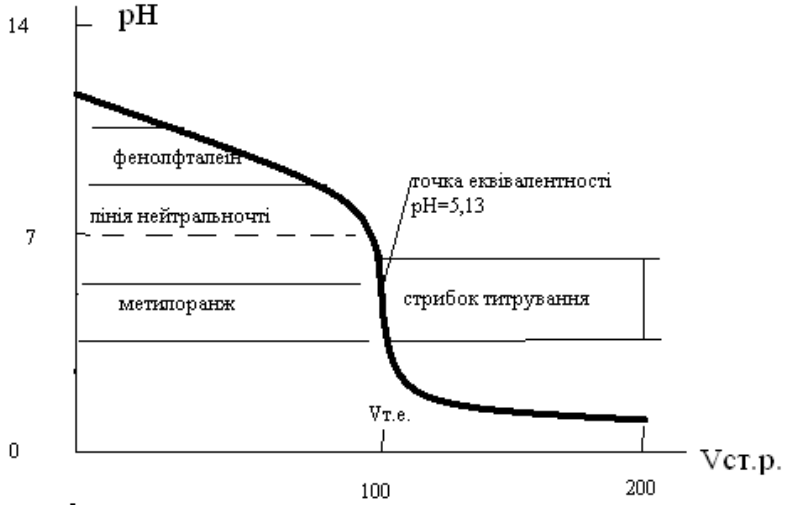


Рис. 13. Крива титрування слабкої основи сильною кислотою

Аналіз кривої титрування дозволяє зробити наступні висновки:

1. Крива титрування не симетрична відносно лінії нейтральності.

2. Точка еквівалентності знаходиться не на лінії нейтральності, а в кислому середовищі.

3. Величина стрибка титрування є меншою, ніж у випадку титрування сильної кислоти.

4. В якості індикатора використовується метилоранж.

У третьому випадку при титруванні сильної основи слабкою кислотою утворюється сіль сильної основи і слабкої кислоти. Наприклад:

$$NaOH + CH_3COOH \leftrightarrow H_2O + CH_3COONa.$$

Солі слабких кислот і сильних основ у водних розчинах також зазнають гідролізу:

$$CH_3COONa + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + NaOH,$$

або в іонному вигляді:

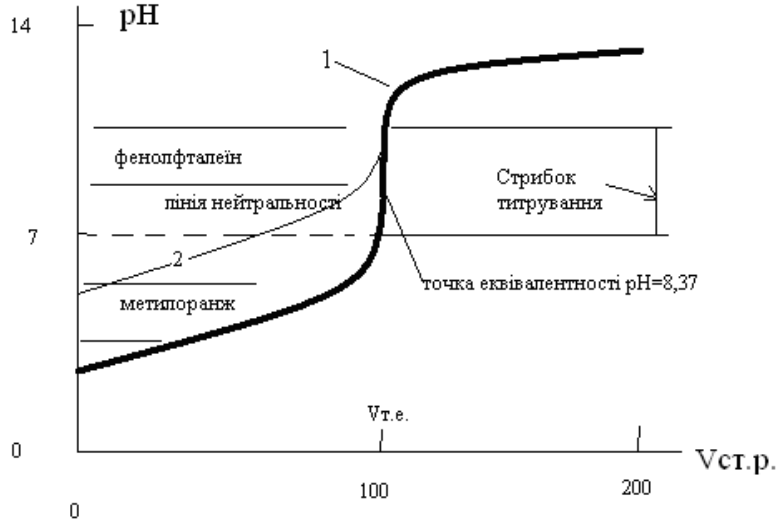
$$Na^+ + CH_3COO^- + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + Na^+ + OH^-.$$

Скоротивши спільні іони, матимемо:

$$CH_3COO^- + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + OH^-.$$

Таким чином, у точці еквівалентності збільшиться концентрація гідроксильних іонів, реакція розчину буде лужна, pH > 7.

Крива титрування слабої кислоти сильною основою наведена на Рис. 14.



1 – крива титрування кислоти з $Кк = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$
2 – крива титрування кислоти з $Кк \approx 1 \cdot 10^{-7}$

Рис. 14. Крива титрування слабої кислоти сильною основою

Аналіз кривої титрування дозволяє зробити наступні висновки:

1. Крива титрування не є симетричною відносно лінії нейтральності.

2. Точка еквівалентності знаходиться не на лінії нейтральності а в лужному середовищі.

3. Величина стрибка титрування менша, ніж у випадку титрування сильної кислоти. Причому, чим менша константа дисоціації, тим меншою є висота стрибка титрування. Крива 2 відповідає титруванню кислоти з $Кк \approx 1 \cdot 10^{-7}$ і при $Кк < 1 \cdot 10^{-9}$ стрибок титрування практично зникає. Тому кислотно-основне титрування придатне для титрування слабких кислот і основ, які мають константу дисоціації більшу, ніж $K > 1 \cdot 10^{-8}$.

4. В якості індикатора використовується фенолфталеїн.

У четвертому випадку при взаємодії слабкої кислоти із слабкою основою у точці еквівалентності утворюється сіль слабкої кислоти і слабкої основи. Наприклад:

$$CH_3COOH + NH_4OH \leftrightarrow CH_3COONH_4 + H_2O.$$

Солі такого типу у водних розчинах значною мірою піддаються гідролізу:

$$CH_3COONH_4 + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + NH_4OH,$$

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + NH_4OH.$$

У цьому випадку реакція розчину залежить від сили кислоти і основи; якщо кислота і основа однакової сили (константи дисоціації їх рівні), то розчин матиме нейтральну реакцію: pH = 7. Якщо ж сильнішою буде кислота, то

реакція розчину буде слабкокислою, а при більшій силі основи порівняно з кислотою – слабколужною.

Для титрування слабкої кислоти слабкою основою не можна підібрати відповідного індикатору. Тому слабку кислоту титрувати слабкою основою не можна. Не можна, звичайно, також титрувати слабку основу слабкою кислотою.

2. Індикатори методу кислотно-основного титрування.

При титруванні до розчину одного компонента добавляють розчин другого компонента, поки буде досягнута точка еквівалентності, тобто поки кількості добавленого і взятого компонентів будуть еквівалентними. У методі нейтралізації розчин кислоти титрують розчином основи або навпаки. Для визначення кінця титрування використовують індикатори. Практично майже неможливо підібрати індикатор, який показав би кінець титрування в кінці еквівалентності. Тому точку кінця титрування, яку визначають індикатором, називають кінцевою точкою титрування. Кінцева точка титрування завжди відрізняється від точки еквівалентності. Чим більше ці точки різняться між собою, тим більша помилка титрування.

В кислотно-основному титруванні користуються різними методами встановлення точки еквівалентності. Найбільш широко використовують для цієї мети різні органічні речовини, які мають характер кислот і які змінюють своє забарвлення в залежності від величини pH розчину.

Індикатори – речовини, які змінюють свою будову і фізичні властивості при зміні властивостей середовища. Індикатори кислотно-основного титрування змінюють будову і властивості при зміні pH середовища.

Індикатори методу нейтралізації є слабкими органічними кислотами або основами, молекулярна форма яких має інше забарвлення, ніж іонна. Індикатори методу нейтралізації бувають одно- і двоколірні. Одноколірні індикатори мають забарвлення лише в одній, зазвичай іонній (сольовій) формі. Колір цих форм різний і залежить від pH розчину.

Деякі індикатори являються амфолітами, тобто мають кислотні і основні властивості, відомі також індикатори з основними властивостями. Кислотні індикатори характеризуються рівновагою:

$$HInd \leftrightarrow H^+ + Ind^-.$$

Молекулярна форма (HInd) відрізняються за забарвленням від іонної (солевої) форми Ind^-.

Константа дисоціації індикатора є основною характеристикою індикатора:

$$K_{інд.} = \frac{[H^+] \bullet [Ind^-]}{[HInd]}$$

Залежно від величини константи дисоціації кислотно-основні індикатори поділяються на сильні, проміжні і слабкі. Сильні індикатори характеризуються величиною $> 10^{-7}$ і змінюють своє забарвлення в кислому середовищі при pH < 7. Типовим представником цієї групи індикаторів є метилоранж, забарвлення якого змінюється в межах pH = 3,4–4,3. Метилоранж є амфотерним електролітом, який і в нейтральних, і в лужних розчинах перебуває в іонному стані. Індикатори проміжної сили змінюють своє забарвлення при pH ≈ 7. До цієї групи індикаторів належить лакмус, який змінює своє забарвлення в межах pH = 6,8–7,2.

Слабкі індикатори змінюють забарвлення в слаболужному середовищі. Типовим представником цієї групи індикаторів є фенолфталеїн, дві гідроксильні групи якого мають кислотний характер.

Найважливіші представники:

- метиловий фіолетовий;
- метиловий оранжевий;
- метиловий червоний;
- лакмус;
- фенолфталеїн та інші.

Якщо відома $К_{інд.}$, то можна розрахувати умови, за яких даний індикатор змінює своє забарвлення.

3. Інтервал переходу індикатора.

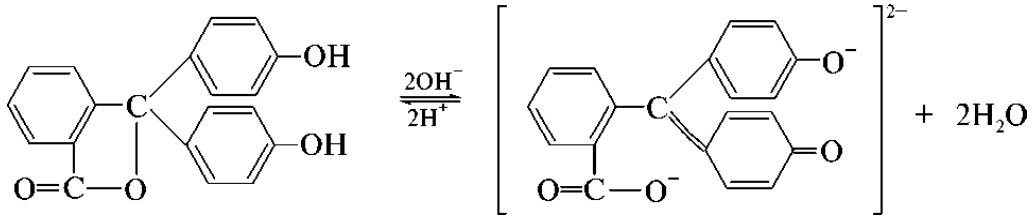
При поступовій зміні кислотності середовища забарвлення індикатора досить різко змінюється в деякому інтервалі значень pH розчину. Цей інтервал, в якому із зміною pH розчину помітно змінюється колір індикатора, називається **інтервалом переходу індикатора**, причому $pH = pК_{інд.} \pm 1$. Значення інтервалу переходу індикатора потрібне при виборі індикатора при титруванні.

Поведінка індикаторів, що пояснюється іонною теорією індикаторів, доповнюється хромофорною теорією індикаторів, згідно якої зміна кольору індикаторів пов'язана зі зміною структури їх молекул, внутрішнмолекулярним перегрупуванням, що викликана дією H^+ або OH^- іонів.

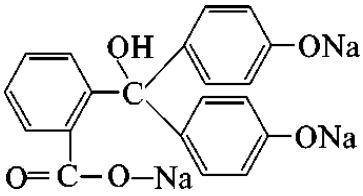
За хромофорною теорією в процесі зміни pH розчину змінюється будова молекул кислотно-основних індикаторів. Це явище обумовлюється бензоїдно-хіноїдною ***таутомерією.***

При зміні pH середовища розчину або при дисоціації хромофори можуть перегруповуватися. Зміна забарвлення в індикаторів є результатом змін у їхній внутрішній будові. В одноколірних індикаторів забарвленя змінюється у зв'язку з появою або зникненням хромофорів. У двоколірних індикаторів ці зміни обумовлені перетворенням одних хромофорів в інші.

Типовим одноколірним індикатором є фенолфталеїн. При pH < 8 його молекули не містять хіноїдної групи й тому безбарвні. Проте, при додаванні розчину лугу до розчину фенолфталеїну (pH = 8) відбувається перегрупування атомів у молекулі з утвором хіноїдних груп, які обумовлюють появу малинового забарвлення розчину:

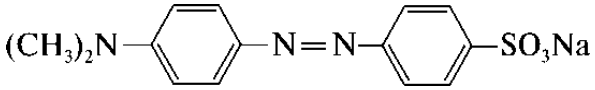


Подальше збільшення pH до 13–14 викликає перегрупування, у результаті чого утворюється трьохзаміщена сіль, яка не містить хіноїдних груп й тому є безбарвною:



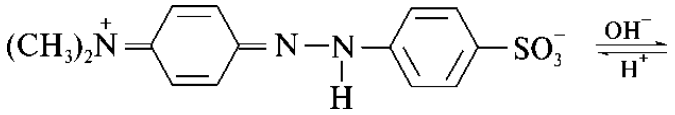
Внаслідок цього фенолфталеїн знебарвлюється при дії великого надлишку лугу, наприклад, натрію гідроксиду.

Типовим двоколірним індикатором є метиловий оранжевий:

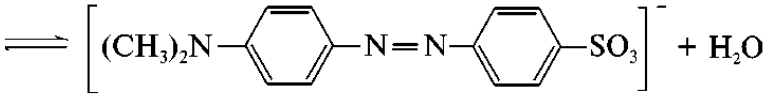


При pH = 3,2...4,3 він оранжевий, при pH = 3,1 стає червоним, а при pH = 4,4 набуває жовтого забарвлення. Це пояснюють приєднанням іонів водню кислоти до атома азоту азогрупи індикатора, внаслідок чого відбувається зсув електронів по всій системі, що супроводжується утвором хіноїдної структури, яка обумовлює появу червоного забарвлення розчину.

Таким чином, при дії кислот спостерігають перехід жовтого забарвлення індикатору в червоне, а при дії лугів – зворотне перетворення:



pH < 3,1 червоний;



pH > 4,4 жовтий.

Кольоровість органічних сполук, згідно із хромофорною теорією, обумовлюється не тільки хіноїдною структурою молекул, але й присутністю в них інших хромофорних груп (-N=N-, $-NO_2$, -N0, =C=C=, =C=O). При введенні в молекули органічних речовин, що містять хромофорні групи, ряду інших груп (ауксохромів: -OH, $-NH_2$, -NHR, $-NR_2$) відбувається поглиблення кольору забарвленої речовини.

Тяким чином, зміна забарвлення індикатору відбувається в тому випадку, коли з'являються або зникають хромофорні групи й коли замість одних хромофорних груп з'являються інші. Якщо хромофорні групи перетворюються в нехромофорні, забарвлення зникає.

4. Показник титрування індикатора.

В об'ємному аналізі зручніше характеризувати індикатор не інтервалом переходу, а показником титрування. В межах інтервалу переходу можна знайти значення pH, при якому спостерігається різка зміна забарвлення індикатора. Це значення pH називається **показником титрування** і позначається pT. Величина pT визначає pH кінця титрування. pT має значення, близьке до $pK_{інд}$ і знаходиться приблизно в середині інтервалу переходу. Вибір pH-індикаторів проводиться двома способами: за продуктами реакції та за кривими титрування.

Вибір за продуктами реакції проводиться з врахуванням pH середовища розчину в кінцевій точці титрування. Якщо pH середовища $\geq$ 7, то потрібно використовувати індикатор, інтервал переходу забарвлення якого знаходиться в лужній області значень pH. Наприклад:

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O.$$

Продукт реакції **$Na_2C_2O_4$** – сіль, що піддається гідролізу й утворює лужне середовище:

$$Na_2C_2O_4 + HOH \rightarrow NaHC_2O_4 + NaOH,$$
$$NaHC_2O_4 + HOH \rightarrow H_2C_2O_4 + NaOH.$$

$H_2C_2O_4$ – оксалатна кислота, яка є слабкою. В даному визначенні використовують фенолфталеїн, інтервал переходу забарвлення якого лежить в межах pH = 8,2–10,0.

Якщо продукт реакції в кінцевій точці титрування утворює кисле середовище (pH < 7), то підходить індикатор, інтервал переходу забарвлення якого лежить в кислій області значень pH. Наприклад:

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow H_2CO_3 + NaCl.$$

Для визначення кінцевої точки титрування можна використати метилоранж (інтервал переходу pH = 3,1–4,0).

Найбільш точним є вибір індикатора за кривими титрування. Крива титрування графічно відображає зміну pH розчину в процесі титрування. Будують графік залежності pH від V титранту і для титрування підходить індикатор, інтервал переходу забарвлення якого повністю або частково знаходиться в межах стрибка титрування.

ЛЕКЦІЯ X

ТЕМА: КОМПЛЕКСИМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Мета: Сформувати уявлення про принцип комплексонометричного титрування, індикатори, що використовуються в цьому методі; засвоїти основні поняття, методи розрахунку результатів аналізу.

Навчальні питання:

1. Сутність методу комплексиметрії.
2. Трилонометрія.
3. Титрант методу, його приготування й стандартизація.
4. Металоіндикатори, механізм їх дії.
5. Фіксація точки еквівалентності.
6. Способи титрування.
7. Застосування аналізу.

1. Сутність методу комплексиметрії.

Комплексиметричні методи аналізу (комплексиметрія) засновані на реакціях комплексних сполук, що супроводжуються утворенням, з неорганічними або органічними лігандами.

Метод аналізу, що заснований на утворенні комплексних сполук з неорганічними лігандами, використовують для кількісного визначення ряду

неорганічних і органічних сполук, до складу яких входять галогенід-іони, у тому числі речовин NaCl, KBr, KI, галогенводневих сполук алкалоїдів. Більш широко використовується метод, в основі якого лежать реакції комплексоутворення з органічними лігандами. Його використовують в біотехнології для визначення загальної твердості води й багатьох сполук, що містять катіони лужноземельних і важких металів, у тому числі ріноманітних препаратів.

Реакції, що використовуються в комплексиметрії, мають відповідати наступним вимогам: протікати швидко та стехіометрично.

Достатня швидкість реакції утворення комплексів характерна для іонів *d*-металів: Ag^{+}, Hg^{2+}, Cu^{2+} та інших.

Можливість утворення комплексу з певною стехіометричним складом залежить від наступних факторів:

- координаційного числа комплексоутворювача (воно має бути мінімальним);
- дентатності ліганда (числа зв'язків, які він може займати в координаційній сфері комплексоутворювача).

Якщо ліганди L монодентатні (здатні займати одне місце в сфері комплексоутворювача), то залежно від координаційного числа комплексоутворювача *n* утворюється ряд проміжних комплексів MeL_1, MeL_2, MeL_3, ..., MeLn. При цьому, якщо β_1, β_2, β_3, …, β_n (де $\beta = K_{ст}$) не різняться між собою або різняться незначно, то будуть утворюватися всі комплекси цього ряду, тобто реакція протікає нестехіометрично й тому непридатна для кількісного визначення. Більшість неорганічних лігандів монодентатні, тому реакції комплексоутворення з їхньою участю рідко використовують у кількісному аналізі.

Титриметричні комплексиметричні методи аналізу поділяють на ***меркуриметричні*** і ***комплексонометричні методи.***

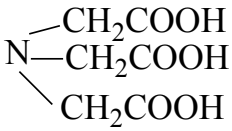
Визначення концентрації ряду неорганічних лігандів методом комплексиметричного титрування здійснюється солями ртуті(II), цей метод називається меркуриметричним.

2. Трилонометрія.

Широке застосування має метод аналізу, заснований на використанні реакцій, що супроводжуються утворенням внутрішньокомплексних (хелатних) сполук з органічними сполуками – комплексонами.

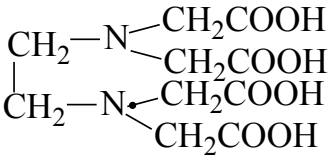
Комплексонами називають амінополікарбонові кислоти і їх похідні. Серед них:

нітрилотриоцтова кислота



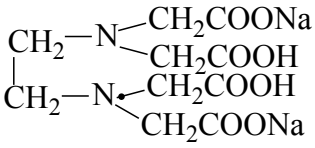
комплексон I (H_3L)

етилендиамінтетраоцтова кислота



комплексон II (H_4L)

В аналізі використовують її динатрієву сіль $Na_2H_2L \cdot H_2O$, яка на відміну від кислоти добре розчинна у воді й знаходить більш широке застосування:



комплексон III
(трилон Б, ЕДТА)

Комплексони є полідентатними лігандами, які утворюють із багатьма катіонами (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+} і іншими) дуже міцні, добре розчинні у воді, безбарвні внутрішнкомплексні (хелатні) сполуки.

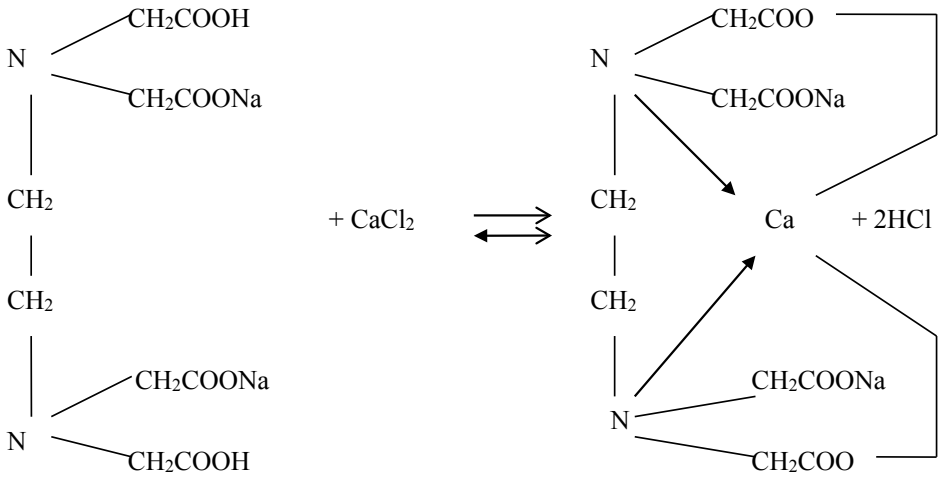
Внутрішнкомплексні солі утворюються завжди в тих випадках, коли катіони металу-комплексоутворювача заміщають активні атоми водню функціональних груп органічної сполуки, а також з певними його групами утворюють координаційні (донорно-акцепторні) зв'язки. До груп, у яких атоми водню здатні заміщатися на іони металу, відносяться -COOH, $-SO_3H$, -OH, =H та інші.

Донорно-акцепторний зв'язок з іонами комплексоутворювача здатні утворювати групи $-NH_2$, =NH, -NO, =S, =CO та інші.

Комплексонометрія (***трилонометрія***) – титриметричний метод аналізу, заснований на реакціях взаємодії комплексонів (найчастіше трилона Б) з катіонами лужноземельних і важких металів, які приводять до утворення розчинних у воді безбарвних міцних внутрішнкомплексних сполук.

Трилон Б (комплексон III) утворює внутрішнкомплексні сполуки з катіонами металів за рахунок валентних зв'язків з карбоксильними групами, витісняючи з них атоми водню, а також за рахунок координаційних зв'язків іонів-комплексоутворювачів з атомами азоту.

Комплексони дають стійкі, добре розчинні у воді комплексні сполуки з багатьма катіонами: $Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}$ та іншими. В практиці аналізу частіше використовують комплексон ІІІ (Трилон Б) $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ завдяки його добрій розчинності у воді. Трилон Б утворює з катіонами металів сполуки, у яких частина зв'язків має іонний характер, а частина – донорно-акцепторний. Комплекси іонів металів з ЕДТА утворюються легко, мають достатню стійкість і розчинність у воді, що і дозволяє використовувати ЕДТА для титрометричного визначення іонів металів. Так, з хлоридом кальцію взаємодія відбувається за схемою:



У всіх випадках, незалежно від ступеня окиснення катіонів, вони реагують із комплексоном у співвідношенні 1:1, тому фактор еквівалентності для ЕДТА й катіонів металу рівний 1.

Незалежно від ступеню окислення металу ЕДТА утворює з катіонами металів комплексні сполуки у співвідношенні 1:1:

$$Me^{2+} + Na_2H_2Y \leftrightarrow Na_2MeY + 2H^+,$$

$$Me^{3+} + Na_2H_2Y \leftrightarrow NaMeY + Na^+ + 2H^+,$$

$$Me^{4+} + Na_2H_2Y \leftrightarrow MeY + 2Na^+ + 2H^+.$$

Таким чином, молярна маса еквіваленту металу становить завжди половину молярної маси, оскільки завжди виділяються два іони гідрогену і молярна маса еквіваленту Трилону Б також дорівнює половині його молярної маси:

$$M_{eMe} = \frac{M_{Me}}{2},$$

$$M_{e_{ЕДТА}} = \frac{M_{ЕДТА}}{2}.$$

У якості титранта використовують розчини 0,1; 0,05 або 0,02 моль/дм^3 трилона Б.

3. Титрант методу, його приготування й стандартизація.

Для приготування стандартного розчину Трилону Б використовують сіль, яка містить кристалізаційну воду $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, або висушують її при 120–140 °С і отримують безводну сіль $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2$. Для приготування 1 л 0,1 н розчину трилону Б потрібно:

$$\frac{M_{Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O}}{2 \cdot 10} = 18{,}612 г,$$

$$\frac{M_{Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2}}{2 \cdot 10} = 16{,}811 г.$$

Частіше за все стандартний розчин готують з стандарт-титрів (фіксаналів). При необхідності еквівалентну концентрацію і титр трилону Б визначають по одному з речовин: х.ч. $CaCO_3$, х.ч. цинк чи х.ч. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Треба звернути увагу, що при взаємодії комплексона ІІІ з іонами металу у розчин надходять іони гідрогену, рівновага реакції зміщується уліво і вона протікає не до кінця. Це впливає на результати визначення. Тому іони водню треба зв’язувати і підтримувати стале значення pH розчину. Для цього у розчин додають луги чи буферну суміш. Зазначимо, що оптимальне значення pH при титруванні залежить від стійкості комплексів металів з ЕДТА. Так для Ca^{2+} ($\lg K_{СТ.} = 10{,}7$) скачок титрування при pH = 12 досить значний, а при pH = 5 майже відсутній. Навпаки, для таких катіонів як Ni^{2+} ($\lg K_{СТ.} = 18{,}6$), Pb^{2+} ($\lg K_{СТ.} = 18{,}0$) скачок титрування спостерігається при pH = 5 - 7.

Для фіксування точки еквівалентності в комплексонометрії при комплексонометричному титруванні використовують так звані металохромні індикатори (металоіндикатори), які у вільному стані мають один колір, а у вигляді комплексу – другий. Принцип дії металоіндикаторів наступний. У розчині металоіндикатор утворює з іоном металу, що визначається, забарвлену сполуку. При титруванні Трилоном Б іони металу зв’язуються у більш стійку сполуку – комплексонат металу, – і аніон металоіндикатора звільнюється.

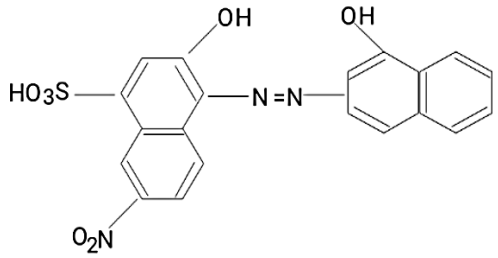
В точці еквівалентності розчин набуває кольору вільного індикатора. Таким чином для використання металоіндикатора необхідно, щоб комплекс металу з індикатором був менш стійким ніж комплекс металу з комплексоном.

4. Металоіндикатори, механізм їх дії.

Металоіндикатори – це органічні барвники (мурексид, еріохром чорний Т, еріохром синьо-чорний Б, цинкон і інші), які утворюють із обумовленими іонами розчинні у воді забарвлені комплексні сполуки, менш міцні, ніж комплекс катіона металу із трилоном Б.

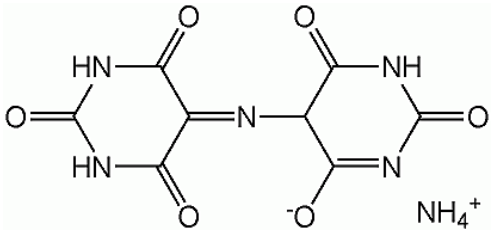
Ці індикатори утворюють з іонами кальцію, магнію і інших забарвлені внутрішньокомплексні сполуки. Ці комплексні сполуки менш стійкі, ніж комплекси з ЕДТА, а тому можуть розкладатись, переходячи до більш стійкого комплексу, утворюючи вільний індикатор, який має інший, ніж комплекс, колір.

Еріохром чорний Т – це органічний азобарвник групи о,-о-диоксіазонафталіну:



(H_3Ind)

Сам індикатор забарвлений у синій колір. В нейтральному або лужному середовищі (pH = 7–11) цей індикатор утворює з іонами металів (Ca^{+2}, Mg^{+2}, Zn^{+2}, Mn^{+2}, Al^{+3} і інших) сполуки червоного кольору.



Мурексид (пурпурат амонію) – це темно-вишневий порошок. В воді має фіолетово-червоний колір, який залежить від pH середовища. З катіонами кальцію, кобальту, нікелю, міді і інших цей індикатор утворює комплексні розчинні в воді сполуки червоного або жовтого кольору.

Фіксація точки еквівалентності відбувається при застосуванні металоіндикаорів, які утворюють з катіонами визначуваних елементів розчинні в воді забарвлені комплексні сполуки. Ці комплексні сполуки менш стійкі, ніж сполуки з комплексонами, які застосовуються як стандартний розчин. Тому в процесі титрування комплексоном розчину, що містить забарвлену металоіндикатором комплексну сполуку, в точці еквівалентності спостерігається зміна кольору.

Таким чином металоіндикатор реагує на зміну концентрації катіону аналогічно тому, як кислотно-основний індикатор реагує на зміну pH-розчину.

Умови комплексонометричного титрування:

- Необхідність строгого дотримання pH-розчину.
- В сильно кислих розчинах з $pH < 3$ утворюється менш стійкі кислі комплексні сполуки. В сильно лужних розчинах при $pH > 10$ утворюються комплексні оксісполуки або осади гідроксидів визначуваних катіонів.
- Крім того, в процесі титрування звільнюються іони водню і pH понижується. Тому дуже важливо створювати умови, за яких pH не міняється. Це можна зробити за допомогою буферного розчину.
- Титрування більшості катіонів проводять при $pH = 8 \div 9$ в аміачному буферному розчині ($NH_3 + NH_4$).

6. Способи комплексонометричного титрування.

Пряме титрування. До аналізованого розчину додають аміачний буферний розчин, металоіндикатор і титрують стандартним розчином трилону Б. Способом прямого титрування визначають катіони Cu^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ba^{2+}, Cr^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} і т. ін.

Зворотне титрування. До аналізованого розчину додають аміачний буферний розчин, потім точно відміряний подвоєний мінімальний об'єм (35,00–40,00 $см^3$) стандартного розчину Трилона Б, який вступає в реакцію з обумовленими іонами, а його надлишок відтитровують стандартним розчином магнію сульфату або цинку сульфату в присутності металоіндикатора.

Спосіб зворотного титрування застосовують:

- коли реакція комплексоутворення протікає повільно;
- немає потрібного індикатора для фіксування кінцевої точки титрування при прямому способі титрування;
- індикатор утворює з обумовленим іоном дуже міцний комплекс, який не руйнується комплексоном;
- для визначення катіонів у нерозчинних у воді осадах.

Замісне титрування. Метод заснований на тому, що більшість катіонів утворюють із Трилоном Б більш стійкі комплексні сполуки, ніж комплекс катіонів Mg^{2+} із Трилоном Б $[MgL]^{2-}$ ($\beta = 9{,}72$). Після додавання до аналізованого розчину комплексу $[MgL]^{2-}$ протікає реакція обміну:

$$[MgL^{2-} + Me^{2+} \rightarrow [MeL]^{2-} + Mg^{2+}.$$

Ця реакція можлива тому, що іони металу утворюють із H_2L^{2-} більш міцну комплексну сполуку $[MeL]^{2-}$ ($\beta > 9{,}2$) і рівновага вищенаведеної реакції зміщається вправо.

Іони Mg^{2+},що виділяються, відтитровують стандартним розчином Трилона Б у присутності металохромного індикатора:

$$Mg^{2+} + H_2L^{2-} \rightarrow [MgL]^{2-} + 2H^+.$$

7. Застосування аналізу.

Трилонометричним методом визначають:

а) загальну жорсткість води;

б) практично всі катіони лужноземельних і важких металів;

в) у біотехнологічному аналізі – речовини, що містять катіони лужноземельних металів.

ЛЕКЦІЯ XI

ТЕМА: МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

Мета: Сформувати уявлення про принцип окисно-відновного титрування, індикатори, що використовуються в цьому методі; засвоїти основні поняття, методи розрахунку результатів аналізу.

Навчальні питання:

1. Сутність і класифікація методів окисно-відновного титрування.
2. Рівняння Нернста. Вплив різних факторів на швидкість реакції й значення формального редокс-потенціалу.
3. Способи титрування.
4. Способи визначення кінцевої точки титрування. Редокс-індикатори.
5. Крива титрування.
6. Перманганатометрія.
7. Йодометрія.

1. Сутність і класифікація методів окисно-відновного титрування.

Методи окисно-відновного титрування засновані на використанні реакцій, пов’язаних з переносом електронів, тобто окисно-відновних процесів. Вони є найпоширенішими й універсальними методами титриметричного аналізу й дозволяють прямо або непрямо визначати практично всі неорганічні речовини. Крім того, методи окисно-відновного титрування придатні для

визначення багатьох органічних сполук, у тому числі фармацевтичних препаратів, переважна більшість яких є потенційними відновниками.

Залежно від властивостей використовуваного титранта розрізняють оксидиметрію й редуктометрію.

Оксидиметрія – метод визначення відновників шляхом титрування їх стандартними розчинами окиснювачів. Наприклад, у перманганатометрії в якості титранта використовують розчин калію перманганату, у броматометрії – розчин калію бромату, у хроматометрії – розчин калію хромату (дихромату).

Редуктометрія – метод визначення окиснювачів шляхом титрування їх стандартними розчинами відновників. Наприклад, у гідразинометрії в якості титранта використовують розчин гідразину гідрохлориду, у ферометрії – розчини солей заліза(II).

Реакції, застосовувані в методі окисно-відновного титрування, мають відповідати ***загальним вимогам*** до реакцій у титриметричному аналізі, тобто, як вже зазначалося у попередній лекції, мають протікати швидко, кількісно, стехіометрично. Проте, багато реакцій окиснення-відновлення протікають повільно, що пов’язане з їх багатостадійністю. У ході реакції часто відбувається утворення проміжних сполук – радикалів. Хімічна активність таких сполук буває вище, ніж вихідних речовин, що нерідко є причиною різних побічних реакцій. Стехіометрична реакція окиснення-відновлення є сумою окремих стадій, а швидкість сумарної реакції буде визначатися самою повільною стадією. Складний механізм редокс-реакцій, наявність у системі проміжних продуктів відкривають широкі можливості для впливу на їхню швидкість шляхом зміни умов проведення: варіювання концентраціями реагентів, температурою, а також введення каталізаторів і інгібіторів. Так, реакція взаємодії калію перманганату із щавлевою кислотою або оксалатами при кімнатній температурі йде дуже повільно, тому для прискорення реакції розчин оксалату перед титруванням нагрівають. Іноді нагрівання розчину небажане, оскільки це викликає посилення процесів окиснення киснем повітря (наприклад сполук Fe(II)) або збільшує втрати в результаті зникнення компонентів (наприклад йоду або брому) з розчину.

Дуже великий вплив на швидкість окисно-відновних реакцій має введення ***каталізаторів*** – речовин, здатних у десятки й сотні раз збільшувати швидкість реакцій. Прикладів каталітичного прискорення хіміко-аналітичних реакцій відомо дуже багато. Наприклад, водню пероксид окиснить йодид у розчині з дуже невеликою швидкістю:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O.$$

Введення незначних добавок сполук молібдену й деяких інших елементів збільшує швидкість реакції в сотні разів.

Каталізатором може бути не тільки стороння речовина, але й продукт реакції. Дослідження показали, що іони Mn^{2+} є каталізатором реакції:

$$2MnO_4^- + 5HC_2O_4^- + 11H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Це так звана ***автокаталітична реакція,*** у якій каталізатор з'являється в ході реакції як її продукт.

2. Рівняння Нернста. Вплив різних факторів на швидкість реакції й значення формального редокс-потенціалу.

Концентрації реагентів і температура розчину впливають і на величину реального редокс-потенціалу системи, який розраховують з рівняння Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\lg\frac{a_{ox}^A}{a_{red}^B}$$

де E – реальний редокс-потенціал системи, В;

E^0 – стандартний редокс-потенціал системи, В;

T – абсолютна температура, К;

n – кількість електронів, що беруть участь в окисно-відновному процесі;

R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,312 Дж/(моль К);

F – стала Фарадея, рівна 96 500 Кл;

a_{ox}^A, a_{red}^B – активності окисненої й відновленої форм редокс-пари в стані рівноваги в ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам, моль/дм^3.

Якщо реакція окиснення-відновлення проходить за участю катіонів водню, то швидкість її збільшується зі збільшенням їх концентрації згідно із законом діючих мас. У цьому випадку збільшується й реальний редокс-потенціал системи. Наприклад, для системи:

$$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightarrow MnO_2\downarrow + 2H_2, \qquad (1)$$

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{3}\lg[MnO_4^-]\cdot[H^+]^4 \quad \text{(при 25 °C)},$$

для системи:

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O, \qquad (2)$$

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{[MnO_4^-]\cdot[H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad \text{(при 25 °C)}.$$

Реальна величина редокс-потенціалу суттєво залежить від концентрації кислоти; у присутності концентрованої H_2SO_4 її значення збільшується від +1,51 до +1,9 В для реакції (2).

Значний вплив на швидкість окисно-відновних реакцій виявляє введення каталізаторів. Каталізатором можуть служити стороння речовина, а також один із продуктів реакції (автокаталіз).

Повнота протікання окисно-відновних реакцій залежить від наступних факторів:

- ЕРС реакції – різниці редокс-потенціалів взаємодіючих систем; зазвичай кількісно протікають реакції, ЕРС яких більше 0,4 В;
- величини константи рівноваги K_p редокс-реакції, яку обчислюють за рівнянням:

  $Kp = 10^a$, (при 25 °С),

$$a = \frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0{,}059}$$

де n – кількість електронів, що приймають участь в реакції;

E_1 і E_2 – стандартні редокс-потенціали системи окиснювача й відновника, відповідно, В.

Стехіометрична взаємодія титранта й аналізованої речовини як одна з умов використання реакцій у титриметричному аналізі в ряді випадків не виконується, що пояснюють протіканням побічних, так званих індукованих (сполучених) реакцій.

Сполученими реакціями окиснення-відновлення називають такі дві реакції, одна з яких протікає довільно (первинна реакція), а друга (вторинна) – тільки тоді, коли в цьому ж розчині має місце первинна реакція. Речовина, яка бере участь тільки в первинній реакції, називається ***індуктором***; речовина, яка бере участь тільки у вторинній реакції, – ***акцептором.***

Сполучені реакції окиснення-відновлення відрізняються від каталітичних тим, що по закінченню реакції всі речовини, що приймають у ній участь (індуктор, акцептор), перетворюються в інші продукти. Можливість проходження сполучених реакцій потрібно враховувати при аналізі, наприклад у перманганатометрії.

Типовим прикладом є перманганатометричне визначення заліза(II). При проведенні цієї реакції в хлориднокислому розчині спостерігається завищена витрата перманганату в порівнянні з реакцією в сульфатнокислому розчині, що пояснюють додатковою витратою розчину перманганату на окиснення хлоридів:

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O.$$

Слід зазначити, що під час відсутності іонів заліза(II) хлориди не окисняться, хоча різниця стандартних потенціалів робить цю реакцію можливою.

Іони Mn^{2+} окисняються нестійкими сполуками марганцю легше, ніж хлорид-іони Cl^-. Тому для запобігання індукованого окиснення хлорид-іонів у присутності заліза(II) у розчин рекомендують вводити $MnSO_4$.

3. Способи титрування.

У методах окисно-відновного аналізу використовують способи прямого, зворотного й замісного титрування.

Пряме титрування використовують у тих випадках, коли швидкість реакції досить велика, а ЕРС > 0,4 В, що забезпечує повноту її протікання.

Зворотне титрування використовують, якщо реакція протікає повільно й на її завершення необхідний час, а також для визначення летких речовин і тих сполук, які безпосередньо не реагують із титрантом. Наприклад, при йодометричному визначенні сульфід-іонів до аналізованого розчину додають точно відомий надлишок стандартного розчину йоду, залишок якого відтитровують стандартним розчином натрію тіосульфату.

Для перманганатометричого визначення солей кальцію, які безпосередньо не окисняться калію перманганатом, до їхнього розчину додають відомий об'єм надлишку стандартного розчину амонію оксалату, залишок якого відтитровують стандартним розчином $KMnO_4$:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \longleftrightarrow CaC_2O_4\downarrow$$

$$H_2C_2O_4 - 2e \longleftrightarrow 2H^+ + 2\,CO_2\uparrow \qquad 5$$

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \longleftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad 2$$

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 10\,CO_2\uparrow + 2Mn^{2+} + 8\,H_2O$$

Титрування **по способу заміщення** використовують у тих випадках, коли обумовлене речовина не реагує з титрантом або реакція не є стехіометричною. Так, при йодометричному визначенні сильних окиснювачів у кислому середовищі до їхнього розчину додають надлишок розчину калію йодиду. Йод, що виділився при цьому, відтитровують стандартним розчином натрію тіосульфату.

Для перманганатометричного визначення солей кальцію замісним титруванням проводять наступні операції: до розчину солі кальцію додають розчин амонію оксалату до повного осадження кальцію оксалату:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow.$$

Осад відфільтровують, промивають і обробляють розчином сульфатної кислоти. Щавлеву кислоту, що виділилась при цьому в кількості, еквівалентній солі кальцію, відтитровують стандартним розчином калію перманганату:

$$CaC_2O_4 + 2H^+ + SO_4^{2-} \longleftrightarrow CaSO_4\downarrow + H_2C_2O_4$$

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 10\,CO_2\uparrow + 2Mn^{2+} + 8\,H_2O$$

4. Способи визначення кінцевої точки титрування. Редокс-індикатори.

Визначення кінцевої точки титрування в редокс-методах здійснюють безіндикаторним методом або за допомогою специфічних і редокс-індикаторів.

Безіндикаторні методи використовують у тому випадку, коли титрант забарвлений, а продукт його реакції – безбарвний (перманганатометрія), або в тому випадку, коли продукт реакції має інтенсивне забарвлення (броматометрія).

До **специфічних індикаторів** відносять крохмаль, що використовується в йодометрії й утворює з йодом продукт адсорбції інтенсивно-синього кольору.

Оборотні редокс-індикатори – це індикатори, які видимо й оборотно змінюють своє забарвлення залежно від зміни окисно-відновного потенціалу системи. Межі значень величини редокс-потенціалу, у яких відбувається зміна забарвлення редокс-індикатору, називають інтервалом його переходу.

Під дією окиснювача або відновника в структурі редокс-індикатора відбуваються зміни, що викликають зміну забарвлення. Таким чином, у розчині редокс-індикатора існує рівновага між окисненою й відновленою формами, що мають різне забарвлення:

$$Ind_{ox} + ne \rightarrow Ind_{red},$$

де Ind_{ox} – окиснена; Ind_{red} – відновлена форми індикатору;

n – кількість електронів, що брали участь в окисно-відновному процесі.

Потенціал індикаторної системи може бути розрахований за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\lg\frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]}$$

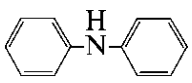
Враховуючи, що зміна кольору розчину помічається на око, якщо концентрація однієї з пофарбованих форм в 10 і більш раз перевищує концентрацію іншої форми, одержуємо інтервал переходу (при 25 ^oC):

$$10 \geq \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]} \geq 0{,}1; \textit{або}$$

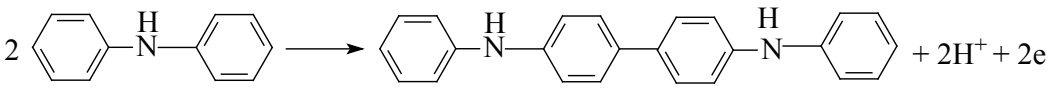
$$1 \geq \lg\frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]} \geq -1; \textit{або}$$

$$E = E^0 \pm \frac{0{,}059}{n}$$

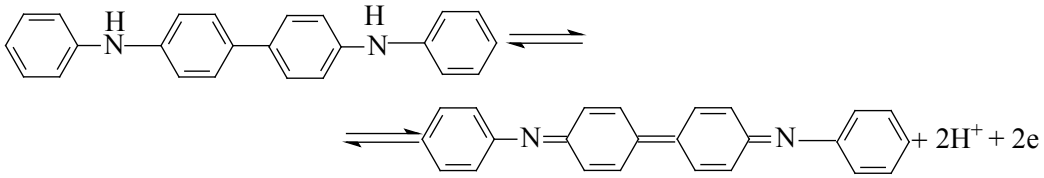
Одним з найбільше широко відомих редокс-індикаторів є дифеніламін:



Під дією окиснювачів дифеніламін по необоротній реакції спочатку утворює дифенілбензидин:



Далі безбарвний дифенілбензидин оборотно окисниться до забарвленого в інтенсивний синьо-фіолетовий колір дифенілбензидина фіолетового:



Вибір редокс-індикаторів здійснюють на основі кривих титрування, враховуючи, що інтервал переходу індикатора має перебувати в межах стрибка титрування.

Перехід індикатора з однієї форми у іншу відбувається при потенціалі переходу, при якому концентрації окисної і відновної форм дорівнюють одна одній $[Ind_{Ox}] = [Ind_{Red}]$. Інтервал переходу індикатора (зміна забарвлення розчину) знаходиться у межах, коли відповідні форми індикатору відрізняються у 10 разів.

Якщо: $\frac{[Ind_{Ox}]}{[Ind_{Red}]} = \frac{1}{10}$, то $E_{Ind} = E^0_{Ind} - \frac{0{,}059}{n}$.

Якщо: $\frac{[Ind_{Ox}]}{[Ind_{Red}]} = \frac{10}{1}$, то $E_{Ind} = E^0_{Ind} + \frac{0{,}059}{n}$.

Таким чином інтервал переходу забарвлення індикатору:

$$\Delta E_{Ind} = E^0_{Ind} \pm \frac{0{,}059}{n}.$$

Прикладом окисно-відновного індикатора є дифеніламін. Стандартний потенціал дифеніламіну $E^0_{ДФА} = +0{,}76$В, інтервал переходу $\Delta E_{ДФА} = 0{,}76 \pm 0{,}029$В у сильно кислому середовищі, $[Ind_{Ox}]$ – синьо-фіолетовий колір (Е > 0,79В), $[Ind_{Red}]$ – безбарвний (Е < 0,73В).

Окисно-відновні реакції зворотні. Як було показано раніше, придатність реакцій для кількісного аналізу визначається константою рівноваги, яка має бути $K_p > 10^8$. Значення константи рівноваги дає можливість визначити напрямок і повноту перебігу реакцій. Такими умовами є: концентрації

окислювальної і відновної форм, утворення осадів або комплексних сполук, зміна pH розчину.

Крім константи рівноваги велике значення має швидкість перебігу реакції для застосування її при кількісних визначеннях. На швидкість реакції впливають:

1. **Температура**. Чим вище температура, тим швидше перебігає реакція. Тому іноді реакцію здійснюють при 70–80 °С.

2. **Збільшення концентрації** речовини досліджуваного розчину збільшує швидкість реакції.

3. Швидкість деяких реакцій залежить від **концентрації іонів гідрогену** і може бути збільшена додаванням кислоти.

4. **Вплив каталізаторів**. Є речовини – каталізатори, – додавання яких до реагуючої системи збільшує швидкість реакції. Якщо каталізатором є продукт реакції, то такі реакції називають автокаталітичними. Наприклад в перманганатометрії перші краплі перманганату знебарвлюються дуже повільно, але потім швидкість реакції значно збільшується. Це пояснюється каталітичною дією іонів Mn^{2+}, які накопичуються і прискорюють перебіг реакції.

5. Крива титрування.

При оксидиметричному титруванні концентрації реагуючих речовин весь час змінюються, відповідно, змінюється окисно-відновний потенціал розчину, який можна розрахувати. Наприклад, для реакції:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \leftrightarrow 5Fe^{3+}\ Mn^{2+} + 4H_2O,$$

розчин містить дві окисно-відновні пари MnO_4^-/Mn^{2+} і Fe^{3+}/Fe^{2+}:

$$E_{MnO_4/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4/Mn^{2+}} + \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{[MnO_4^-]\cdot[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}, \quad (1)$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0{,}059}{1}\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}. \quad (2)$$

Для розрахунку можна використовувати будь-яке рівняння. Поки не відтитровано весь ферум – то краще використовувати рівняння (2), а після точки еквівалентності – рівняння (1).

Криві титрування будують як і в кислотно-основному методі, але в координатах Е – Vст.р. (окисно-відновний потенціал – об'єм стандартного розчину).

Якщо окисно-відновний потенціал задавати на графіку в різні моменти титрування, отримуємо криву титрування, що має вид кривої, характерної для кривих титрування при нейтралізації.

В області від 0,1 % надлишку Fe^{2+} до 0,1 % надлишку MnO_4^- спостерігається стрибок потенціалу від 0,9 В до 1,47 В. Розмір стрибка потенціалу поблизу точки еквівалентності залежить від різниці нормальних окисно-відновних потенціалів – чим більше різниця, тим більше стрибок, – і це не залежить (зазвичай, при однакових стехіометричних коефіцієнтах) від концентрації розчинів, оскільки в рівняння Нернста входить відношення концентрацій. У точці еквівалентності: $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 5E_{MnO_4/Mn^{2+}} = E_{m.e.}$, тому:

$$E_{m.e.} + 5E_{m.e.} = 6E_{m.e.} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^0_{MnO_4/Mn^{2+}} = bE_{Ox} + aE_{Red}.$$

$$E_{m.e.} = \frac{b \cdot E_{Ox} + a \cdot E_{Red}}{a+b} = \frac{5 \cdot 1{,}51 + 1 \cdot 0{,}77}{1+5} = 1{,}38 \text{ В}.$$

де a – стехіометричний коефіцієнт окисника (число електронів, яке приймає відновник);

b – стехіометричний коефіцієнт відновника (число електронів, яке приймає окисник).

У даному випадку цей потенціал буде рівним 1,38 В.

Крива титрування 100 мл 0,1н розчину $FeSO_4$ 0,1н розчином $KMnO_4$ наведена на Рис. 15.

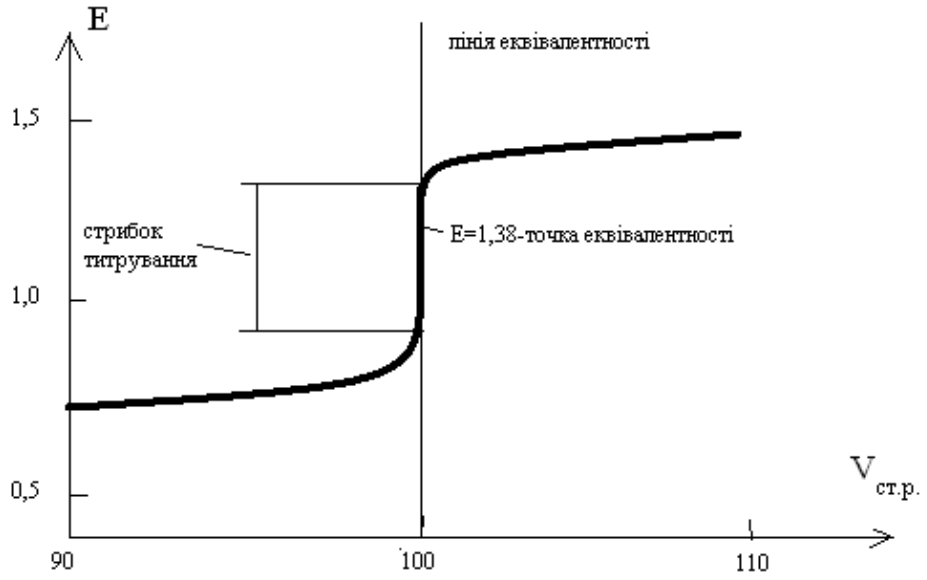


Рис. 15. Крива титрування 100 мл 0,1н розчину $FeSO_4$ 0,1н розчином $KMnO_4$

6. Перманганатометрія.

Перманганатометрія – це метод окисно-відновного титрування, в якому використовується стандартний розчин $KMnO_4$ для визначення сполук, які мають відновні властивості. В залежності від pH середовища продукти відновлення перманганат-іонів можуть бути різними. Наприклад:

- кисле середовище

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ ($E^0 = 1{,}51$ В);

- слаболужне або нейтральне середовище

$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2\downarrow + 4OH^-$ ($E^0 = 0{,}69$ В) – бурий осад;

- сильнолужне середовище:

$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$ – розчин зеленого забарвлення.

Для титриметричного аналізу краще всього використовувати кисле середовище, тому що продуктом відновлення є солі Mn^{2+}, які не мають забарвлення (на відміну від $MnO_2\downarrow$ і MnO_4^{2-}), на фоні якого яскраво видно забарвлення розчину, спричинене надлишковою краплею титранту ($KMnO_4$).

Необхідне середовище створюється за допомогою розчину H_2SO_4. Фіксування кінцевої точки титрування проводиться безіндикаторним методом, тому що $KMnO_4$ має фіолетове забарвлення.

Титрант – 0,1М розчин **$KMnO_4$** – готують як вторинний стандартний розчин і стандартизують його за стандартними речовинами:

$H_2C_2O_4$ – щавелева кислота;

$Na_2C_2O_4$ – натрій оксалат;

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – сіль Мора.

Перманганатометричним методом можна визначити ряд відновників: H_2O_2, NO_2^-, $C_2O_4^{2-}$, Fe^{2+} та інші; Ca^{2+} в різних препаратах; MnO_2, PbO_2, $K_2Cr_2O_7$ і інші окисники методом зворотного титрування.

Титрований розчин калію перманганату по точній наважці кристалічного препарату приготувати неможливо, тому що в ньому завжди міститься деяка кількість MnO_2 і інші продукти розкладання. Перед встановленням точної концентрації розчин $KMnO_4$ витримують у темній склянці протягом 7–10 днів. За цей час відбувається окиснення відновників, присутність яких у дистильованій воді повністю виключити не вдається (пил, сліди органічних сполук і т. п.). Для прискорення цих процесів розчин калію перманганату іноді кип’ятять. Необхідно враховувати, що вода має окисно-відновні властивості й може відновлювати перманганат. Ця реакція йде повільно, але MnO_2 і пряме сонячне світло каталізують процес розкладання $KMnO_4$, тому через 7–10 днів осад MnO_2 необхідно вилучити. Розчин $KMnO_4$ зазвичай обережно зливають із осаду або фільтрують через скляний фільтр. Приготовлений у такий спосіб

розчин $KMnO_4$ не занадто низкою концентрації (0,05 моль/дм^3 і вище) і не змінює титр тривалий час. Титр розчину калію перманганату найчастіше встановлюють по безводному натрію оксалату $Na_2C_2O_4$ або щавлевій кислоті $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

$$2\ MnO_4^- + 5HC_2O_4^- + 11H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Перші краплі перманганату навіть у гарячому розчині знебарвлюються дуже повільно. У ході титрування концентрація іонів Mn^{2+} зростає і швидкість реакції збільшується.

У пермаганатометрії застосовують також розчини відновників – солі Fe(II), щавлеву кислоту й деякі інші – для визначення окиснювачів методом зворотного титрування. Сполуки Fe(II) на повітрі повільно окисняться, особливо в нейтральному розчині. Підкислення сповільнює процес окиснення, однак зазвичай рекомендують перед застосуванням розчину Fe(II) в аналізі перевірити його титр. Оксалати й щавлева кислота в розчині повільно розкладають:

$$H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2\uparrow + CO\uparrow + H_2O.$$

Цей процес прискорюється на світлі, тому розчини оксалатів рекомендується зберігати в темних склянках. Підкислені розчини оксалатів більш стійкі, ніж нейтральні або лужні.

У перманганатометрії часто обходяться без застосування спеціального індикатору, тому що сам перманганат має інтенсивне забарвлення, а його надлишкова крапля викликає появу незникаючого протягом 30 с рожевого забарвлення розчину. При титруванні розведеними розчинами застосовують редокс-індикатори, такі як дифеніламінсульфокислота або фероїн (координаційна сполука Fe(II) з 1,10-фенантроліном). Визначення кінцевої точки титрування виконують також потенціометричним або амперометричним методами.

Перманганатометрично можна визначити іони, що не мають окисно-відновні властивості (титрування замісника). Цим методом можуть бути визначені, наприклад, катіони кальцію, стронцію, барію, свинцю, цинку й інші, які утворюють малорозчинні оксалати.

Аналіз органічних сполук. Окиснення органічних сполук калію перманганатом відбувається з невеликою швидкістю, що стримує практичне застосування цього методу для аналізу органічних речовин. Проте деякі органічні речовини можна з успіхом визначати цим методом, використовуючи відновлення MnO_4^- у лужному середовищі. Органічні сполуки при цьому окисняться до карбонату. По закінченню реакції відновлення перманганату в лужному середовищі розчин підкисляють і титрують MnO_4^- розчином заліза(II)

або іншого відновника. Так визначають, наприклад, метанол, який у лужному середовищі окисниться калію пермаганатом за схемою:

$$CH_3OH + 6MnO_4^- + 8OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 6MnO_4^{2-} + 6H_2O.$$

Цим методом можна визначити також мурашину, винну, лимонну, саліцилову й інші кислоти, гліцерин, фенол, формальдегід і інші органічні сполуки.

7. Йодометрія.

Заснована на використанні напівреакції:

$$I_2 + 2e \leftrightarrow 2I^-.$$

Стандартний потенціал пари $I_2/2I^-$ порівняно незначний – $E^0 = +0{,}54$ В, тому цей метод можна використовувати для визначення відновників з $E^0 < +0{,}54$ В, які спроможні кількісно окислятися вільним йодом, і окислювачів, які мають $E^0 > +0{,}54$ В і спроможні відновлятися йодид-іонами. Йодометричний метод може бути застосований також для визначення кислот.

Точку еквівалентності в йодометрії встановлюють за допомогою специфічного індикатору – крохмалю, що утворює із йодом адсорбційну комплексну сполуку синього кольору. Розчинність йодокрохмального комплексу у воді незначна, що заважає переходу йоду в розчин і веде до завищення результатів титрування. Тому рекомендується додавати крохмаль наприкінці титрування, поблизу точки еквівалентності, коли концентрація йоду дуже низька.

Варто звернути увагу на те, що правильні результати можуть бути отримані при дотриманні деяких умов титрування. Найважливішими з них є температура аналізуємого розчину і його pH. Титрування проводять на холоді, тому що при підвищенні температури чутливість крохмалю знижується, а леткість йоду підвищується. Реакція середовища повинна бути слабо кислою або нейтральною. Титрування в сильно кислому або лужному середовищу неприпустимо, тому що перебігають побічні реакції, що спотворюють результат аналізу:

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \leftrightarrow 2I_2 + 2H_2O,$$

$$I_2 + OH^- \leftrightarrow IO^- + I^- + H_2O.$$

Відновники ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} і ін.) визначають прямим титруванням розчину, який аналізуємо, стандартним розчином йоду або зворотним титруванням.

Приклад прямого титрування:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-.$$

У присутності крохмалю в точці еквівалентності з'являється синє забарвлення розчину, що не зникає.

При зворотному титруванні до розчину відновника додають у надлишку точний об'єм титрованого розчину йоду, а потім надлишок йоду, що не прореагував, відтитровують стандартним розчином тіосульфату натрію.

Приклад зворотного титрування:

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+,$$
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}.$$

У присутності крохмалю в точці еквівалентності зникає синій колір, розчин знебарвлюється.

Окислювачі (MnO_4^- H_2O_2, $Cr_2O_7^{2-}$ і ін.) визначають зазвичай замісним титруванням, який полягає в такому: до підкисленого розчину, який аналізуємо додають надлишок розчину йодиду калію KI, при цьому окислювач, що визначається заміщується еквівалентною кількістю вільного йоду:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O.$$

Йод, що виділився, титрують стандартним розчином тіосульфату:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}.$$

Надлишок йодиду калію необхідний для підвищення розчинності йоду і попередження його випаровування.

Реакції між окислювачем і I^- іоном часто проходять недостатньо швидко. У таких випадках після додавання KI реакційну суміш витримують 5–10 хвилин у закритій колбі в темряві: надлишок KI сприяє більш повному проходженню реакції протягом цього часу. Колбу закривають, щоб уникнути випаровування йоду. Витримування в темряві необхідно для запобігання побічної реакції окислювання I^- у I_2, що проходить при світлі.

Кислоти визначають, використовуючи реакцію взаємодії йодиду з йодатом:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2, + 3H_2O,$$
$$2IO_3^- + 10e + 12H^+ \rightarrow I_2, + 6H_2O,$$
$$2I^- - 2e \rightarrow I_2.$$

За цією реакцією виділяється йод у кількості, еквівалентній вмісту кислоти. Його відтитровують стандартним розчином тіосульфату натрію.

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}.$$

Як стандартні розчини у йодометрії використовують розчини йоду і тіосульфату натрію, а також, як допоміжний, розчин KI.

Розчин йоду. Йод, який є у продажу, зазвичай містить домішки, тому його або очищають сублімацією і готують розчин по точній наважці, або беруть наважку неочищеного йоду і готують розчин приблизно необхідної концентрації, а потім встановлюють точну концентрацію, титруючи цей розчин стандартним розчином тіосульфату. Йод погано розчиняється у воді, тому його

розчинюють у концентрованому розчині KI, з яким він утворює розчинену комплексну сполуку $I_2 + KI \Leftrightarrow K[I_3]$.

Розчин тіосульфату натрію. Тіосульфат натрію $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ являє собою кристалічну речовину, що не відповідає вимогам до вихідних речовин: сіль нестійка, у розчині реагує з вугільною кислотою і розчиненим киснем. Тому розчин тіосульфату готують не по точній наважці, а приблизної концентрації. Титр розчину встановлюють через 7–10 днів після приготування. Для цього частіш за усе використовують стандартний розчин біхромату калію $K_2Cr_2O_7$.

Помилки в йодометрії пов'язані з леткістю йоду і його окисненням під дією кисню повітря, яке прискорюється на світлі і при значній концентрації іонів водню:

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \leftrightarrow 2I_2 + 2H_2O.$$

Тому всі визначення бажано проводити у закритих колбах і не витримувати розчини довгий час на відкритому повітрі.

Йодометрію використовують для визначення органічних речовин (формальдегід, цукри, гліцерин, ацетон, спирт, нітроген, сірковмісні сполуки).

Дихроматометрія заснована на використанні напівреакції:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Дихромат калію є досить сильним окисником $E^0_{Cr_2O_3^{2-}/2Cr^{3+}} = +1{,}31$В.

Розчини $K_2Cr_2O_7$ готують по точній наважці оскільки кристалічний $K_2Cr_2O_7$ відповідає вимогам до вихідних речовин. Дихроматометрія менш поширена ніж перманганатометрія завдяки меншій окисній спроможності і складності фіксації точки еквівалентності і її використовують для визначення металів, окиснення води.

ЛЕКЦІЯ XII

ТЕМА: ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Мета: Сформувати поняття про принцип фізико-хімічних та електрохімічних методів аналізу, особливості використання даних методів; засвоїти основні методики аналізу.

Навчальні питання:

1. Характеристика фізико-хімічних методів аналізу, їх класифікація.
2. Електрохімічні методи аналізу і їх класифікація.

3. Кондуктометрія:
   3.1. Пряма кондуктометрія.
   3.2. Кондуктометричне титрування.
   3.3. Високочастотне титрування.
4. Потенціометрія:
   4.1. Пряма потенціометрія.
   4.2. Потенціометричне титрування.

1. Характеристика фізико-хімічних методів аналізу, їх класифікація.

Фізико-хімічні або, інакше, інструментальні методи аналізу засновані на вимірюваннях за допомогою приладів (інструментів) фізичних параметрів аналізованої системи, які виникають або змінюються в ході аналітичної реакції.

Бурхливий розвиток фізико-хімічних методів аналізу був викликаний тим, що класичні методи хімічного аналізу (гравіметрія, титриметрія) вже не могли задовольняти численні запити хімічної, біотехнологічної, напівпровідникової й інших галузей промисловості, що вимагали підвищення чутливості методів до 10^{-8}–10^{-9} %, їх селективності й експресності, що дозволило б управляти технологічними процесами за даними хімічного аналізу, а також виконувати їх в автоматичному режимі й дистанційно.

Ряд сучасних фізико-хімічних методів аналізу дозволяють одночасно в одній і тій же пробі виконувати як якісний, так і кількісний аналіз компонентів.

До недоліків деяких фізико-хімічних методів слід віднести дорожнечу використовуваних приладів, необхідність застосування еталонів. Тому класичні методи аналізу як і раніше не втратили свого значення й застосовуються там, де немає обмежень у швидкості виконання аналізу й потрібна висока його точність при високому вмісті аналізованого компонента.

В основу класифікації фізико-хімічних методів аналізу покладена природа вимірюваного фізичного параметра аналізованої системи, величина якого є функцією кількості речовини. Відповідно до цього всі фізико-хімічні методи діляться на три більші групи:

- електрохімічні;
- оптичні й спектральні;
- хроматографічні.

Електрохімічні методи аналізу засновані на вимірі електричних параметрів: сили струму, напруги, рівноважних електродних потенціалів, електричної провідності, кількості електрики, величини яких пропорційні вмісту речовини в аналізованому об’єкті.

Оптичні й спектральні методи аналізу засновані на вимірі параметрів, що характеризують ефекти взаємодії електромагнітного випромінювання з речовинами: інтенсивності випромінювання збуджених атомів, поглинання монохроматичного випромінювання, показника заломлення світла, кута обертання площини поляризованого променя світла тощо.

Усі ці параметри є функцією концентрації речовини в аналізованому об'єкті.

Хроматографічні методи – це методи поділу однорідних багатокомпонентних сумішей на окремі компоненти сорбційними методами в динамічних умовах. За цих умов компонент розподіляють між двома фазами, що не змішуються: рухливою та нерухомою. Розподіл компонентів заснований на відмінності їх коефіцієнтів розподілу між рухливою і нерухомою фазами, що приводить до різних швидкостей переносу цих компонентів з нерухомої в рухливу фазу.

Після поділу кількісний вміст кожного з компонентів може бути визначений різними методами аналізу: класичними або інструментальними.

2. Електрохімічні методи аналізу і їх класифікація.

Відповідно до рекомендацій ІЮПАК усі електрохімічні методи аналізу підрозділяються на дві більші групи:

- методи ***без протікання електрохімічних реакцій*** на електродах електрохімічної комірки (кондуктометрія з використанням струмів низьких 50–10000 Гц і високих частот більш 1 МГц);

- методи ***із протіканням електрохімічних реакцій*** на електродах електрохімічного комірки. До них відносяться потенціометрія, кулонометрія, полярографія й інші вольтамперометричні методи аналізу.

3. Кондуктометрія.

Кондуктометричний метод аналізу заснований на використанні залежності електричної провідності розчинів електролітів від їхньої концентрації.

У кондуктометрії використовується лише та концентраційна область, де спостерігається лінійна залежність між концентрацією й електричною провідністю розчину.

Вимір електричної провідності розчинів електролітів проводять у кондуктометричних комірках на струмах змінної частоти від 50 до 10 000 Гц. Це запобігає електролізу розчину під час вимірювання й поляризації електродів. Прилади для вимірювання електричної провідності називаються *кондуктометрами*.

3.1. Пряма кондуктометрія.

Метод прямої кондуктометрії заснований на безпосередньому визначенні концентрації розчину електроліту за виміряною величиною питомої електричної провідності χ. Для цього використовують заздалегідь підготовлений градуювальний графік залежності питомої електричної провідності аналізованого розчину електроліту від концентрації. Для побудови графіка використовують стандартні розчини даного електроліту. Вимір питомої електричної провідності електроліту з невідомою концентрацією проводять у тих же умовах, що й при побудові градуювального графіка. Приклад визначення концентрації показаний на Рис. 16.

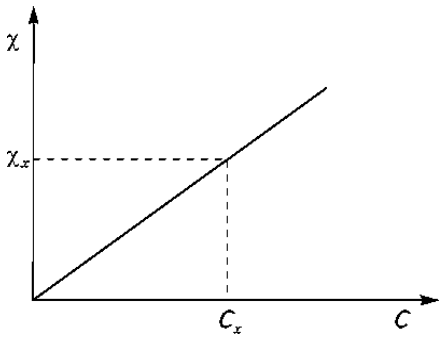


Рис. 16. Градуювальний графік для кондуктометричного визначення концентрації розчину

Метод прямої кондуктометрії застосовується тільки для аналізу однокомпонентних розчинів електролітів через його неселективність. Проте, цей метод знайшов широке застосування для оцінки якості дистильованої води, технічної води у біотехнологічних виробництвах, у технології очищення й водопідготовки шляхом виміру величини загальної електричної провідності розчину аналізованого об'єкта.

3.2. Кондуктометричне титрування.

У методі кондуктометричного титрування точку еквівалентності визначають по різкій зміні питомої електричної провідності розчину. Цей метод застосовується тільки за умови, що електрична провідність титрованого розчину значно відрізняється від електричної провідності титранта або продуктів реакції.

Кондуктометричне визначення точки еквівалентності застосовне для будь-яких типів титрування: кислотно-основного, осаджувального комплексиметричного, окисно-відновного. Але найчастіше воно застосовується в кислотно-основному й осаджувальному титруванні.

При виконанні кондуктометричного титрування титрант подають невеликими порціями, зазвичай однаковими, вимірюючи після кожного додавання питому електричну провідність χ. За отриманим даними будують криву титрування в координатах χ – V титранту. Точку еквівалентності $T_{екв}$

визначають у місці перетину прямих ліній, що відповідають зміні питомої електричної провідності розчину до й після точки еквівалентності.

Типові криві кондуктометричного титрування наведені на Рис. 17.

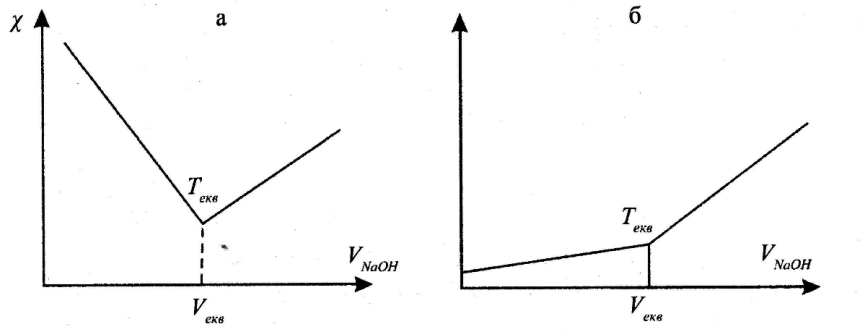


Рис. 17. Криві кондуктометричного титрування:

а – титрування сильної кислоти; б – титрування слабкої кислоти.

Спостережуваний хід кривих кондуктометричних титрувань легко пояснити. При титруванні сильної кислоти питома електрична провідність χ у початковому розчині має велике значення, оскільки в ньому присутні H^+-іони, які мають високе значення $\lambda_{H+\infty}$= 349,8 См·см^2/моль. Під час титрування концентрація H^+-іонів зменшується внаслідок реакції:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O,$$

а концентрація катіонів Na^+ збільшується ($\lambda_{Na+\infty}$ = 50,1 См·см^2/моль), що призводить до зменшення електричної провідності розчину. Мінімальне значення χ буде мати в точці еквівалентності. Додавання надлишку титранту призводить до зростання електричної провідності унаслідок появи в розчині надлишку високопровідних OH^--іонів ($\lambda_{OH-\infty}$ = 198,3 См·см^2/моль).

При титруванні слабких кислот, наприклад, ацетатної, електрична провідність розчину на початку титрування буде низькою через невисокий ступінь іонізації кислоти. При додаванні титранту питома електрична провідність розчину почне повільно зростати в результаті збільшення концентрації іонів Na^+ і ацетат-іонів. Вплив H^+-іонів на електричну провідність розчину до точки еквівалентності буде невеликий в результаті утворення буферної системи: CH_3COOH + CH_3COONa. Після точки еквівалентності електрична провідність розчину різко зростає внаслідок появи в розчині надлишку високопровідних OH^--іонів.

При титруванні сумішей, наприклад, суміші сильної і слабкої кислот, на кривій титрування буде два злами: перший відповідає точці еквівалентності сильної кислоти, а другий – слабкої (Рис. 18).

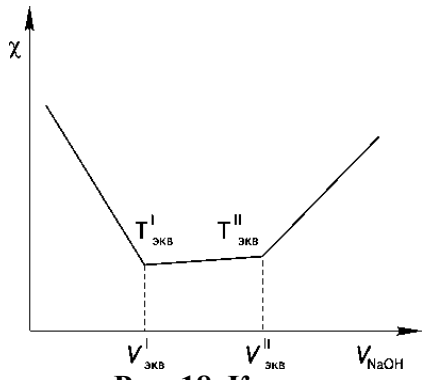


Рис. 18. Крива кондуктометричного титрування суміші сильної і слабкої кислот

Для одержання різких зламів на кривих кондуктометричного титрування необхідно враховувати ефект розведення розчину. Його вплив можна істотне знизити, застосовуючи для титрування більші об'єми розведеного аналізованого розчину й концентровані розчини титранта.

Кондуктометричне титрування має ряд переваг перед методом прямої кондуктометрії: високу селективність, можливість диференційованого титрування сумішей кислот або основ, можливість титрування мутних і пофарбованих розчинів.

3.3. Високочастотне титрування.

У методі високочастотного титрування використовують струми високої частоти – більш 1 МГц. Це дозволяє винести електроди із комірки й розташувати їх із зовнішньої її сторони, тобто здійснити безконтактний варіант кондуктометрії.

Якщо електроди розташовані по обидві сторони комірки у вигляді пластин, то така комірка називається ємкісною. Якщо комірку помістити всередину індукційної котушки, то її називають індуктивною. Ємкісні комірки застосовують головним чином для аналізу розчинів з низькою електричною провідністю, індуктивні – з високою.

Електроди або котушку індуктивності комірки підключають до контуру високочастотного генератора. При титруванні відбувається зміна сполуки розчину, що викликає зміна індуктивності індукційної котушки або ємності конденсатора. Це приводить до зрушення частоти генератора й до зміни струму в ланцюзі, який легко реєструється.

При високочастотному титруванні можуть бути використані будь-які типи титриметричних реакцій. Криві високочастотного кондуктометричного титрування практично аналогічні кривим низькочастотного титрування.

Важливою перевагою високочастотного титрування перед низькочастотним є можливість титрування в агресивних розчинах, пастах, емульсіях, а також використання для електродів неблагородних металів.

4. Потенціометрія.

Потенціометричний метод аналізу заснований на використанні залежності електрорушійної сили (ЕРС) електрохімічного ланцюга від активності (концентрації) аналізованого іона.

Залежність електрорушійної сили Е електрохімічного ланцюга від активності аналізованого іона описують рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{S}{n} \lg a_{\text{ан}},$$

де E^0 – стандартна ЕРС;

n – заряд аналізованого іона з відповідним знаком;

S – крутизна електродної функції індикаторного електрода, селективного до однозарядного іона;

a – активність аналізованого іона.

Для ідеального індикаторного електрода:

$$S = \frac{R \cdot T}{F}$$

де R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,312 Дж/моль·К;

T – абсолютна температура розчину, К;

F – число Фарадея, F = 96500 Кл/моль при 25 °С;

S = 0,0591 В при 25 °С.

Для потенціометричних вимірів застосовують електрохімічні ланцюги, що містять два електроди: індикаторний і електрод порівняння. Якщо обоє електроди занурені в аналізований розчин, то такий ланцюг називається ланцюгом без переносу. Якщо електрод порівняння з'єднують із аналізованим розчином через рідинний контакт (сольовий місток), то ланцюг називається ланцюгом з переносом.

В потенціометричному аналізі в основному використовують коло з переносом. Схематично таке коло зображають таким чином:

Індикаторний електрод	Аналізований розчин	Сольовий місток	Електрод порівняння

Індикаторним називають електрод, потенціал якого визначає активність аналізованого іона відповідно до рівняння Нернста. Електродом порівняння називають електрод, потенціал якого постійний і не залежить від концентрації іонів у розчині. Сольовий місток служить для запобігання змішування аналізованого розчину й розчину електрода порівняння.

У якості сольового містка використовують насичені розчини солей з близькими значеннями рухливості катіона і аніона: KCl, KNO_3 тощо. Це дозволяє знизити дифузійний потенціал $E_д$ рідинного з'єднання практично до нуля.

Величину Е електрохімічного ланцюга, наведеного вище, визначають за рівнянням:

$$E = E_{пор} - E_{інд} + E_д,$$

де $E_д$ – дифузійний (рідинний) потенціал, В;

$E_{пор}$ – потенціал електрода порівняння, В;

$E_{інд}$ – потенціал індикаторного електрода, В.

Підставивши в це рівняння значення $E_{інд}$, виражене через рівняння Нернста, з урахуванням співвідношення $a = f \cdot c$, де f і с – коефіцієнт активності і аналітична концентрація аналізованого іона відповідно, одержуємо рівняння, що лежить в основі всіх методів потенціометричного аналізу:

$$E = E^0 - \frac{S}{n}\lg C_{ан} - \frac{S}{n}\lg f_{ан} + E_{диф}$$

де $E^0 = E_{пор} - E^0_{інд}$ – стандартна ЕРС кола;

$E^0_{інд}$ – стандартний потенціал індикаторного електрода.

Електроди для потенціометричного аналізу.

У потенціометричному аналізі використовують **два** типи індикаторних електродів:

- електроди, на поверхні яких **протікають реакції** з **обміном електронів**, їх називають **електронообмінними** або **окисно-відновними**. Такі електроди виготовляють із хімічно інертних металів: платини, золота та інших. В аналітичній практиці застосовують точковий платиновий електрод ЕПВ-1-100, що випускається промисловістю. В наш час виготовляють із спеціального скла і мембранний окисно-відновний електрод;
- електроди, на поверхні яких протікають реакції **обміну іонів**. Їх називають **іонообмінними** або **іонселективними** електродами. Основним елементом іонселективних електродів є іончутлива мембрана, тому їх також іноді називають мембранними.

Залежно від типу мембрани іоноселективні електроди поділяють на:

- електроди із твердими мембранами;
- електроди із скляними мембранами;
- електроди із рідинними мембранами.

Електроди із твердими мембранами.

У таких електродах мембрана виготовлена із малорозчинної кристалічної речовини з іонним типом електричної провідності. Конструктивно електрод є трубкою діаметром близько 1 см, виготовленою з інертного полімеру (зазвичай полівінілхлориду), до торця якої приклеєна тонка (~0,5 мм) мембрана.

Всередину трубки заливають внутрішній розчин порівняння, в який занурюють електрод порівняння.

В наш час промисловість випускає електроди з твердими мембранами, селективні до F^--іонів (мембрана створена на основі монокристалу LaF_3), до Cl^-, Br^- і I^--іонів (мембрана на основі суміші аргентум сульфіду і відповідного арґентум галогеніду).

Електроди зі скляними мембранами виготовляють із спеціального електродного скла, до складу якого входять оксиди алюмінію, натрію, калію, бору та інших елементів. Мембрана таких електродів є тонкостінною кулькою (~0,1 мм), діаметром 5–8 мм.

Нині промисловість випускає скляні електроди, селективні тільки до катіонів H^+, Na^+, K^+, Ag^+, NH_4^+. В цих електродах не тільки мембрана, але й сам корпус виготовлені зі скла.

Електроди з рідинними мембранами.

У таких електродах рідкі мембрани, які є розчинами іонообмінних речовин в органічних розчинниках, відділяють від аналізованого розчину гідрофобними дрібнопористими плівками, пористими дисками або гідрофобізованими керамічними діафрагмами. Їх основним недоліком є поступове **вимивання аналізованим розчином іонообмінника**, що скорочує термін роботи електрода.

Цих труднощів вдалося уникнути після розробки електродів з **плівковими** мембранами. В таких електродах у тонку мембрану із гідрофобного полімеру (полівінілхлориду) вводять пластифікатор і розчинену в ньому електродо-активну речовину, яка вступає в іонообмінну реакцію з аналізованим іоном у розчині. Зараз промисловість випускає плівкові іонселективні електроди на катіони Na^+, K^+, NH+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, електроди для визначення загальної жорсткості води, на галогенід-іони, на іони NCS^-, NO_3^-. Як електроди порівняння в наш час застосовують насичені хлорсрібні електроди. Хлорсрібний електрод – це срібний дріт, покритий шаром AgCl і занурений в насичений розчин KCl. Сучасна конструкція електродів порівняння конструктивно поєднана із сольовим містком.

Вимірювання ЕРС електрохімічних ланцюгів.

Під час вимірювання *ЕРС* електрохімічних ланцюгів, які використовують у потенціометрії, необхідно знімати дуже малі струми (10^{-13}–10^{-14} А), щоб не викликати поляризацію електродів. Це можливо лише при використанні компенсаційного способу вимірювання *ЕРС*. В наш час промисловість випускає для цих цілей спеціальні прилади: pH-метри та іономіри. Найбільш поширеним є іономір ЕВ-14 із стрілковою індикацією та іономіри И-130 і И-140 з цифровою індикацією. На цих приладах можливо вимірювати не тільки *ЕРС*, але й *pH* розчинів, або *pX*, де *X* – катіон або аніон, до якого селективний даний іоноселективний електрод.

Класифікація методів потенціометричного аналізу.

Методи потенціометричного аналізу поділяються на два види:

- пряма потенціометрія або іонометрія;
- потенціометричне титрування.

4.1. Пряма потенціометрія.

Метод прямої потенціометрії заснований на визначенні концентрації аналізованого іона безпосередньо за виміряною *ЕРС* електрохімічного ланцюга, що містить відповідний іонселективний електрод. Розрахунок може бути виконаний за вже наведеним рівнянням Нернста, якщо відомі всі параметри, що входять у це рівняння. Проте величини f і $E_д$ наперед не відомі, тому використовують прийоми, що дозволяють обійти ці труднощі (метод градуювального графіка або метод добавок).

Метод градуювального графіка. За цим методом наперед будують градуювальний графік в координатах: *ЕРС – lg c* із використанням стандартних розчинів аналізованого іона, які мають однакову іонну силу розчинів. У цьому випадку f і $E_д$ залишаються сталими і графік стає лінійним. Потім за тієї ж іонної сили вимірюють *ЕРС* ланцюга з аналізованим розчином і за графіком визначають концентрацію розчину. Приклад визначення наведений на Рис. 19.

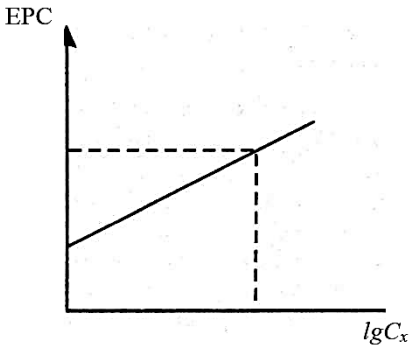


Рис. 19. Градуювальний графік для визначення концентрації методом прямої потенціометрії

Метод добавок. Це група методів, заснована на введенні в аналізований розчин добавки розчину аналізованого іона з відомою концентрацією. Добавка може бути одноразовою – метод одиничної добавки; дворазовою – метод подвійної добавки; багаторазовою – метод багатократних добавок.

Розглянемо принцип цього методу на прикладі **одиничної добавки**. Для цього заздалегідь визначають крутизну S-електродної функції використовуваного іонселективного електрода. Потім вимірюють ЕРС (E_χ) в точно відміряному об'ємі $V_{ан}$ аналізованого розчину. Після цього в розчин вводять точно відміряний об'єм добавки $V_{доб}$ із концентрацією $c_{доб}$ аналізованого іона і вимірюють зміну ЕРС (ΔE). Якщо $V_{ан} >> V_{доб}$, то розведенням розчину нехтують і концентрацію аналізованого розчину $c_{ан}$ розраховують за формулою:

$$C_{ан} = \frac{C_{доб} \cdot V_{доб}}{V_{ан}(10^{\Delta E/S} - 1)}$$

Введення добавки за вказаних умов істотно не змінює іонну силу розчину. Отже, величини $\boldsymbol{E_{доб}}$ і $\boldsymbol{f}$ залишаються незмінними і при знаходженні ΔЕ скорочуються. Тому при використанні методу добавок немає необхідності регулювати іонну силу розчину для підтримки постійності $E_{доб}$ і f. Метод добавок в іонометрії використовують найчастіше в різних його варіантах.

Метод іонометрії характеризується **високою експресністю**, **достатньо високою точністю** і **селективністю**. Метод знайшов використання у різних галузях хімії, біохімії, медицини і біотехнології.

4.2. Потенціометричне титрування.

Метод потенціометричного титрування заснований на визначенні точки еквівалентності за різкою зміною *EPC* в електрохімічному ланцюгу, що містить індикаторний електрод. Як випливає з основного рівняння потенціометрії, при різкій зміні концентрації іона в точці еквівалентності відбувається різка зміна *EPC*. З цього виходить, що індикаторний електрод має бути селективним до іонів, які визначають, або до одного з іонів титранту.

Наприклад, при кислотно-основному титруванні як індикаторний електрод може бути використаний іонселективний електрод (скляний електрод); при аргентометричних титруваннях – селективний до арґентум- або до відповідного галогенід-іона. При окисно-відновному титруванні необхідно використовувати окисно-відновний електрод, здатний реагувати на зміну окисно-відновного потенціалу в системі, що титрується, наприклад, платиновий.

У потенціометричному титруванні використовують усі види титрувань: **кислотно-основне**, **осаджувальне**, **комплексиметричне** і **окисно-відновне**. Точку еквівалентності при потенціометричному титруванні визначають графічним методом на кривій титрування. Зазвичай використовують інтегральну або диференційну криву титрування. Метод потенціометричного титрування **точніший**, ніж іонометрія. Його можливості значно розширилися з розробкою нових іонселективних електродів як індикаторних. Метод застосовують під час аналізу каламутних, забруднених і забарвлених розчинів у змішаних і неводних розчинниках.

Всі методи потенціометрії можуть бути легко **автоматизовані**. Промисловість випускає ряд автоматичних потенціометричних титраторів як лабораторного, так і промислового призначення.

Таблиця 13

Електродні системи для потенціометричного титрування

Тип аналітичної реакції	Індикаторні електроди	Електроди Порівняння	Застосування
Кислотно-основний	Скляний	Хлорсрібний, Каломельний	Титрування кислот, основ і солей
Осадження	Срібний, сульфідсрібний	Хлорсрібний, каломельний, скляний	Титрування галогенідів, роданідів, ціанідів, сульфідів
Комплексоно-метричний	Ртутний, іонселективний	Хлорсрібний, каломельний, скляний	Титрування катіонів, що утворюють міцні комплексонати
Окисно-відновний	Платиновий	Хлорсрібний, каломельний, скляний	Титрування відновників різними окисниками, наприклад, броматом, біхроматом, перманганатом, йодом і церієм(IV). Титрування окисників різними відновниками, наприклад, арсенітом, тіосульфатом і нітритом

ЛЕКЦІЯ XIII

ТЕМА: ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ. РЕФРАКТОМЕТРІЯ. ПОЛЯРИМЕТРІЯ. ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗ

Мета: Сформувати уявлення про оптичні методи аналізу, їх особливості та застосування в кількісному аналізі: рефрактометрія, поляриметрія, люмінесцентний аналіз.

Навчальні питання:

1. Оптичні методи аналізу, їх характеристика й класифікація.
2. Рефрактометрія:
   2.1. Теоретичні основи рефрактометрії.
   2.2. Розрахунок концентрації речовини в рефрактометрії.
3. Поляриметрія:
   3.1. Теоретичні основи поляриметрії.

3.2. Прилади методу поляриметрії.

4. Люмінесцентний аналіз:

4.1. Застосування люмінесценції.

1. Оптичні методи аналізу, їх характеристика й класифікація.

Оптичні методи аналізу засновані на взаємодії речовин з електромагнітним випромінюванням.

До оптичного діапазону відносять електромагнітні хвилі довжиною від 100 до 10 000 нм. Його розділяють на три області: ультрафіолетову (УФ) – 100...380 нм; видиму – 380...760 нм; інфрачервону (ІЧ) – 760…10 000 нм.

Залежно від характеру взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням серед оптичних методів аналізу виділяють:

- ***абсорбційні,*** засновані на вимірюванні поглинання речовиною світлового випромінювання. До них відносять колориметрію, фотоколориметрію, спектрофотометрію, атомно-абсорбційні методи;
- ***емісійні,*** засновані на вимірюванні інтенсивності світла, випромінюваного речовиною. До них відносять флуориметрію, емісійний спектральний аналіз і полум'яну фотометрію.

Методи, засновані на взаємодії світлового випромінювання із суспензіями, підрозділяють:

- на ***турбідиметрію*** – вимірювання інтенсивності світла, що поглинається незабарвленою суспензією;
- ***нефелометрію*** – вимірювання інтенсивності світла, відбитого або розсіяного пофарбованою або незабарвленою суспензією.

До методів, які базуються на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання, відносять:

- ***рефрактометрію*** – вимірювання показника заломлення;
- ***поляриметрію*** – вимірювання кута обертання площини поляризації поляризованого променя світла, що пройшло через оптично активне середовище;
- ***інтерферометрію*** – вимірювання здвиг інтерференції світлових променів при проходженні їх через кювети з розчином речовини.

Оптичні методи аналізу нерозривно пов'язані з використанням сучасних приладів різної складності, що збільшує вартість аналізу, але дає ряд переваг у порівнянні із класичними хімічними методами: експресність, цілісність зразка, простоту методики, потреба в невеликих кількостях речовин для аналізу, можливість аналізувати сполуки будь-якої природи й проводити експрес-аналіз

багатокомпонентних сумішей. Крім того, вони підвищують чутливість, точність і відтворюваність результатів кількісних визначень.

Існують прилади візуального типу, у яких виміри виконують візуально, тобто за допомогою ока, і фотоелектричного типу, у яких інтенсивність випромінювання визначають за допомогою фотоелементів (наприклад фотоколориметрія й т. п.).

2. Рефрактометрія:

2.1. Теоретичні основи рефрактометрії.

Заломленням, або рефракцією, називають зміну напрямку прямолінійного поширення світла при переході з одного середовища в інше.

Заломлення, як і поглинання світла, є наслідком взаємодії його із середовищем. Заломлення світла оцінюють по величині показника заломлення, який залежить від індивідуальних речовин і систем, від концентрації й типу молекул, які зустріне світловий промінь на своєму шляху, так як під дією світла молекули різних речовин поляризуються по-різному.

Якщо монохроматичний промінь *A* проходить через поверхню розділу 2-х середовищ, то одна частина світла *A'* відбивається від поверхні розділу, а інша частина *B* проходить через 2-ге середовище, змінюючи при цьому напрямок. Цю частину монохроматичного світла називають ***заломленим світлом.***

$$n_1 \cdot \sin\alpha = n_2 \cdot \sin\beta$$

де α – кут падіння;

β – кут заломлення;

n_1, n_2 – показник заломлення 1-го і 2-го середовищ.

Величини *n* залежать від температури, концентрації розчину і довжини хвилі світла, що проходить. В суміші кожна речовина зберігає здатність заломлення і показник заломлення суміші залежить від показників заломлення всіх вхідних в суміш компонентів.

При проходженні променя світла з одного середовища в інше, він спрямований по прямій, коли падає перпендикулярно на поверхню розділу 2-х середовищ. Якщо промінь падає під деяким кутом, він заломлюється, і відношення синуса кута падіння до синуса кута заломлення є постійною величиною і виражається як власне показник заломлення:

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

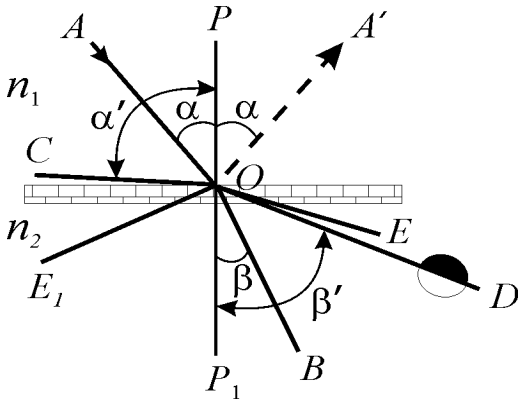


Рис. 20. Схема заломлення променя світла

Якщо при переході з менш щільного середовища в більш щільне падаючий промінь *C* утворює з перпендикуляром промінь α', що наближається до 90°, то відповідний йому промінь заломлення *D* буде давати з перпендикуляром кут β', що лежить в меншій кутовий області. Оскільки кут падіння не може бути більше 90°, то відповідний йому переломлений промінь *D* є граничним променем поширення світла в цьому середовищі (Рис. 20).

Промінь світла *E*, що падає під кутом більшим граничного, не заломлюється, а повністю відбивається; він зазнає «повне внутрішнє віддзеркалення» від кордону розділу, набуваючи напрямок OE_1. З правого боку від променя *D* буде темрява, а з лівого – світло. При переході до повного відбиття різко зростає яскравість світла і це дає можливість встановити напрям граничного променя.

2.2. Розрахунок концентрації речовини в рефрактометрії.

Величини показників заломлення на практиці вимірюють за допомогою рефрактометрів. Часто застосовують рефрактометри типу Аббе і типу Пульфріха, які працюють на принципі вимірювання граничного кута заломлення. Рефрактометри розрізняються величиною показників заломлення вимірювальних призм, тому величина вимірюваних *n* в них знаходиться тільки в певних межах.

Розрахунок концентрації речовини за показниками заломлення розчину проводять декількома способами.

За рефрактометричним фактором. *Аналітичний рефрактометричний фактор F* – величина, що показує збільшення показника заломлення при зростанні концентрації речовини на 1 %. Якщо його величина відома, для розрахунку концентрацій використовують формулу:

$$C = (n_р - n_0)/F,$$

де $n_р$ – показник заломлення розчину;

n_0 – показник заломлення розчинника.

Фактор *F* визначають експериментально або за таблицями показників заломлення.

За таблицями. Для багатьох речовин (сахароза, NaCl, KCl, $CaCl_2$, NaBr, KI та інших) розроблені таблиці, в яких наведені показники заломлення розчинів з відомою концентрацією.

За калібрувальним графіком. Калібрувальний (градуювальний) графік будують за розчинами речовини відомої концентрації. Вимірюють показник заломлення аналізованого розчину, далі на графіку за показником заломлення визначають концентрацію (Рис. 21).

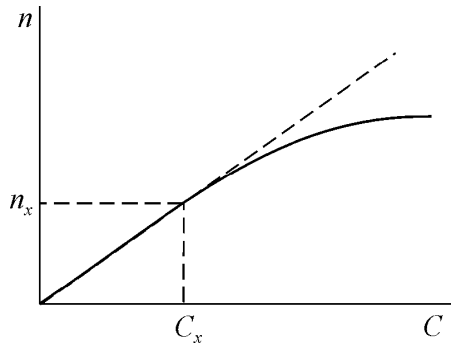


Рис. 21. Розрахунок концентрації за калібрувальним графіком

Рефрактометричний аналіз застосовують для визначення в розчинах багатьох органічних і неорганічних речовин. Він відрізняється простотою і швидкістю виконання, дешевизною приладів і застосовується при аналізі одно-, дво- і трикомпонентних систем. Крім того, рефрактометрія використовується при дослідженні структури речовини і визначенні їх електричних моментів диполя. Недоліком методу є його низька чутливість і точність. Рефрактометричний аналіз застосовується для визначення речовин в розчинах, що мають порівняно високі концентрації (> 1 %). Аналіз розчинів меншою концентрації рефрактометричним методом призводить до більших помилок.

3. Поляриметрія:

3.1. Теоретичні основи поляриметрії.

Поляриметрією називають метод, що заснований на визначенні оптичного обертання. ***Оптичне обертання*** – це обертання площини поляризації світла розчином оптично активної речовини. Поляризоване світло відрізняється тим, що коливання світлових хвиль в ньому відбуваються тільки в одній площині, а в неполяризованому – у всіх площинах. Площина, в якій відбуваються коливання хвиль поляризованого світла, називають **площиною поляризації.**

Поляризоване світло утворюється при проходженні світлових променів через кристали, що характеризуються оптичною неоднорідністю (ісландський шпат, турмалін). Заломлення світлових хвиль в різних площинах таких кристалів відбувається по-різному. Найменшому заломленню піддаються світлові хвилі, площина коливань яких збігається найкращим чином з

оптичними властивостями кристала. У кристалі внаслідок цього спостерігається роздвоєння променя світла, причому обидва променя поляризовані, але площини поляризації у них взаємно перпендикулярні. При цьому один промінь піддається більшому заломленню, інший – меншому.

Атоми молекул деяких речовин здатні поляризуватися, тобто набувати дипольний момент в електричному полі. Поляризація атомів зумовлена зміщенням в молекулі атомів різного типу, що пов'язане з несиметричним розподілом в молекулі електронної густини, тобто з наявністю так званих асиметричних атомів. Речовини, що містять такі атоми, мають оптичну активність, тобто вони здатні викликати обертання площини поляризації світла, що проходить через досліджувану речовину.

Величина такого обертання в розчинах залежить від їхньої концентрації, тому поляриметрію застосовують для вимірювання оптично активних речовин, зокрема, цукрів. Асиметричний вуглецевий атом в цукрі робить їх оптично активними, здатними обертати площину поляризації.

Характерним показником кожної оптично активної речовини є її ***питоме обертання. α*** – кут обертання площини поляризації при 20 °С для лінії *D* натрієвого полум'я розчином, що містить 100 *г* речовини в 100 $см^3$, коли промінь в цьому розчині проходить шлях, рівний 100 *мм*. Концентрація речовини (*г* в 100 $см^3$ розчину) розраховується за формулою:

$$C = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_D^{20} \cdot l}$$

де α – кут обертання;

$[\alpha]^{20}_D$ – питоме обертання аналізованої речовини при 20 °С;

l – довжина поляризаційної трубки, мм.

3.2. Прилади методу поляриметрії.

Прилад для вимірювання кутів обертання називають поляриметром. Він містить дві призми: перша призма, що називається призмою Ніколя, грає роль поляризатора світла; друга призма – аналізатор. Дія призми Ніколя заснована на різному заломленні променів світла, що пройшли через кристал-поляризатор**.**

Вимірювання в поляриметрії зводиться до візуального порівняння яскравостей 2-х половин поля зору приладу і подальшого зчитування показань за шкалою обертань.

Поляриметри для цукрових розчинів називають цукрометрами. Цукрометр влаштований за принципом клинового поляриметра: аналізатор в ньому встановлений нерухомо; для отримання однакової освітленості обох

половин поля зору використовується клиновий кварцовий компенсатор, дії яких засновані на зміні товщини шару кварцу, що компенсує обертання площини поляризації досліджуваних розчинів. При роботі з цукрометрами користуються звичайним білим світлом.

4. Люмінесцентний аналіз.

Люмінесцентний метод аналізу заснований на вимірюванні інтенсивності світіння атомів, іонів, молекул і інших більш складних часток при їх збудженнях різними видами енергії, найчастіше квантами УФ- і видимого випромінювання.

Залежно від способу збудження часток розрізняють:

Спосіб збудження	Вид люмінесценції
Електромагнітне випромінювання (УФ, видиме світло)	Фотолюмінесценція
Енергія хімічних реакцій	Хемілюмінесценція
Енергія хімічних реакцій, що протікають у живих організмах	Біолюмінесценція
Рентгенівське випромінювання	Рентгенолюмінесценція
Електрична енергія	Електролюмінесценція

Молекула поглинає квант світла й переходить із основного стану S_0 у збуджений електронний стан S_1 (Рис. 22).

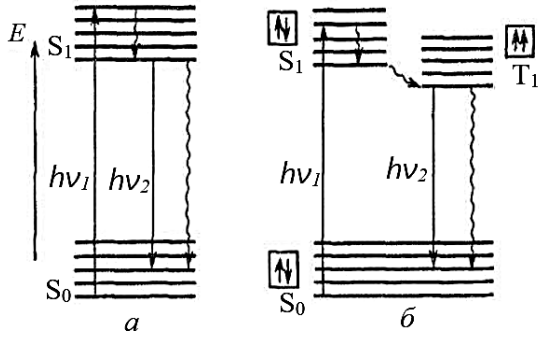


Рис. 22. Схема енергетичних переходів молекули, що ілюструє виникнення флуоресценції (а) і фосфоресценції (б)

Короткочасну люмінесценцію, що загасає відразу після видалення джерела збудження, називають флуоресценцією, а тривалу – фосфоресценцією.

Для аналітичної хімії найбільше значення має фотолюмінесценція в ультрафіолетовій області.

При кімнатній температурі молекули перебувають в основному коливальному стані. Переходячи в збуджений стан, молекула попадає на один з його коливальних рівнів. Потім за 10^{-12} с відбувається перехід електрона на нижній коливальний підрівень збудженого стану (коротка хвиляста стрілка). Цей процес називають коливальною релаксацією. Повернення молекули з нижнього коливального стану S_1 у незбуджений стан S_0 може відбутися трьома шляхами:

- втрата молекулою енергії у вигляді теплоти в результаті зіткнення з іншими частками (довга хвиляста стрілка на Рис. 22а);
- повернення молекули на будь-який коливальний підрівень основного стану з випромінюванням енергії у вигляді кванта світла без зміни спіну електрона – ***флуоресценція*** (довга стрілка на Рис. 22а);
- перехід молекули зі збудженого стану S_1 у метастабільний стан T_1, а потім в основний S_0 або в результаті внутрішньої конверсії з виділенням теплоти (довга хвиляста стрілка на Рис. 22б), або виділенням кванта світла – ***фосфоресценція*** (довга стрілка на Рис. 22б).

Флуоресценція спостерігається набагато частіше фосфоресценції, особливо в рідких розчинах. Інтенсивна фосфоресценція спостерігається в органічних сполук у замороженому або в склоподібному стані, коли дифузія мінімальна.

Розглянемо основні ***закономірності молекулярної люмінесценції.***

Незалежність спектрів люмінесценції від довжини хвилі збуджуючого світла.

Залежність інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі або частоти випромінювання називають спектром люмінесценції. Вид спектра не залежить від довжини хвилі збуджуючого світла. Це зрозуміло, якщо згадати, що випромінювання завжди відбувається з нижчого коливального рівня першого збудженого стану (дивися Рис. 22) незалежно від того, який квант поглинається молекулою й на який енергетичний рівень вона при цьому перейде.

В зв'язку із цією закономірністю виникає питання, наскільки ефективно збуджене світло перетвориться в речовині в люмінесценцію, адже частина поглиненої енергії при фотолюмінесценції витрачається на безвипромінювальні переходи. У зв'язку із цим енергія квантів, що випускаються ($h\nu_{lum}$) має бути менше енергії квантів, що поглинаються:

$$h\nu_{abs} > h\nu_{lum}.$$

Ефективність перетворення збудженої енергії в люмінесцентне випромінювання можна охарактеризувати енергетичним ($B_{ен}$) і квантовим ($B_{кв}$) виходами люмінесценції. ***Енергетичний вихід*** – відношення випромінюваної енергії люмінесценції до енергії поглиненого світла; ***квантовий вихід*** – відношення числа випромінених і поглинених квантів.

Залежність енергетичного виходу люмінесценції від довжини хвилі збудженого світла підкоряється ***закону Вавілова***: енергетичний вихід люмінесценції зі збільшенням довжини хвилі збудженого світла спочатку зростає пропорційно довжині хвилі, потім залишається постійним, а після досягнення деякої граничної довжини хвилі різко знижується.

Чим більше квантовий вихід люмінесценції, тем менше кількість люмінесцуючої речовини може бути виявлене по її світінню.

Закон Стокса-Ломмеля.



Рис. 23. Спектри поглинання і люмінесценції, що ілюструють закон Стокса-Ломмеля

Спектр випромінювання в цілому і його максимум завжди змішені в порівнянні зі спектром поглинання і його максимумом у бік довгих хвиль (Рис. 23). Втрата частини енергії квантів, що поглинаються, світла на безвипромінювальні процеси приводить до того, що квант, що випускається, має меншу енергію й, отже, більшу довжину хвилі, ніж поглинутий.

Правило дзеркальної симетрії В. Л. Левшина.

Спектри поглинання й люмінесценції дзеркально симетричні відносно прямої, що проходить через точку перетинання перпендикулярно осі частот.

Спектри необхідно нормувати, тому що інтенсивності поглинання і випромінювання визначаються у різних одиницях. Крім того, ця залежність спостерігається в координатах I_{lum} від частоти. Дзеркальна симетрія для ряду сполук (родамінові барвники) може виконуватися, якщо спектри зображувати в шкалі довжин хвиль.

Інтенсивність люмінесценції при сталості квантового виходу люмінесценції $B_{кв}$ і інтенсивності збудженого випромінювання є:

$$B_{КВ} = \frac{n_B}{n_П}$$

$$I_{lum} = kc,$$

де С – концентрація флуоресціюючої речовини.

При великій концентрації ця прямолінійна залежність може не виконуватися, спостерігається явище ***гасіння люмінесценції*** тобто зменшення квантового виходу люмінесценції.

Причини гасіння:

- *концентраційне гасіння* внаслідок хімічних змін у системі. Наприклад, у результаті агрегації молекул можуть вийти асоціати, що не здатні до люмінесценції або спектральні характеристики яких мають інші зміни.
- *температурне гасіння*, яке обумовлене збільшенням коливальної енергії молекул і зростанням імовірності безвипромінювального переходу.

Прилади для люмінесцентного аналізу називаються ***флуориметри*** (Рис. 24).



Рис. 24. Флуориметр лабораторний

4.1. Застосування люмінесценції.

Метод використовують для виявлення й визначення багатьох неорганічних і органічних сполук. Іони деяких елементів у рідких розчинах мають власну люмінесценцію (лантаноїди Sm, Eu, Gd, Tb, Dy; U(VI).

Для аналітичних визначень використовують комплексні сполуки – 8-оксихінолінат алюмінію, комплекси алюмінію й берилію з поліоксипохідними флавонами, магнію з оксиазосполуками.

Великий клас люмінесцентних реагентів становлять родамінові барвники, які з металгалогенідними комплексами, наприклад, $GaCl_4^-$, $InBr_4^-$, утворюють флуоресціюючі асоціати.

Люмінесценція – один із самих чутливих методів аналізу – застосовується для визначення слідів елементів, цей метод дозволяє визначати від 10 до 10^{-4} мкг/моль речовини.

Методи, засновані на власній люмінесценції речовин, виключно селективні на відміну від методів визначення елементів, що використовують

органічні реагенти. Вибірковість люмінесцентного аналізу можна підвищити, варіюючи довжину хвилі збудження й реєстрації сигналу, час спостереження у фосфоресцентних методах, pH розчину, температуру і т.ін.

Люмінесценція широко застосовується для визначення органічних речовин (вітаміни, ліки, наркотики). У неорганічному аналізі люмінесцентний аналіз використовують в основному для визначення рідкоземельних елементів, а також малих кількостей домішок у напівпровідникових матеріалах.

ЛЕКЦІЯ XIV

ТЕМА: ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ. МОЛЕКУЛЯРНИЙ СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ

Мета: Сформувати уявлення про принцип та методи молекулярного спектрального аналізу, засвоїти основні поняття, методи розрахунку результатів аналізу.

Навчальні питання:

1. Сутність молекулярно-абсорбційного спектрального аналізу і його види.
2. Закони поглинання випромінювання:
   2.1. Відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера.
3. Візуальні колориметричні методи аналізу.
4. Фотоколориметричні методи аналізу:
   4.1. Визначення концентрацій у фотоелектроколориметрії.
   4.2. Екстракційно-фотометричний метод.
5. Спектрофотометрія:
   5.1. Спектрофотометричне тирування.
   5.2. Спектрофотометрія в ІЧ-області.
   5.3. Спектрофотометрія в якісному аналізі.

1. Сутність молекулярно-абсорбційного спектрального аналізу і його види.

Молекулярно-абсорбційний спектральний аналіз містить у собі спектрофотометричний і фотоколориметричний види аналізу.

Спектрофотометричний аналіз заснований на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при строго певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання досліджуваної речовини.

Фотоколориметричний аналіз базується на порівнянні інтенсивності зафарбувань досліджуваного забарвленого й стандартного забарвленого розчинів певної концентрації.

Молекули речовини мають певну внутрішню енергію Е, складовими частинами якої є:

- енергія руху електронів $E_{ел}$, що перебувають в електростатичному полі атомних ядер;
- енергія коливання ядер атомів один до одного $E_{кол}$;
- енергія обертання молекули $E_{об}$.

Тому в будь-якому стаціонарному стані енергія молекули складається з *електронної, коливальної й обертальної енергій*:

$$E = E_{ел} + E_{кол} + E_{об}.$$

Найбільший внесок у повну енергію вносить енергія електронів, найменший – енергія обертання молекули:

$$E_{ел} >> E_{кол} >> E_{об}.$$

Обертання молекул проявляється лише в газоподібному стані, у конденсованих станах (рідкому й твердому) обертання затруднене.

Так само як і атом, молекула може існувати тільки у визначених енергетичних станах, тобто займати певні енергетичні рівні. Кожному електронному стану відповідають коливальні рівні, а кожному коливальному рівню – обертальні (Рис. 25).

При цьому, якщо молекула речовини поглинає випромінювання, то її первинна енергія E_0 підвищується на величину енергії поглиненого фотона, тобто:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \cdot \nu = \frac{hC}{\lambda}$$

З наведеного рівняння випливає, що чим менше довжина хвилі λ, тим більше частота коливань і, отже, більше Е, тобто енергія, передана молекулі речовини при взаємодії з електромагнітним випромінюванням. Тому характер взаємодії випроміненої енергії з речовиною залежно від довжини хвилі світла λ буде різною.

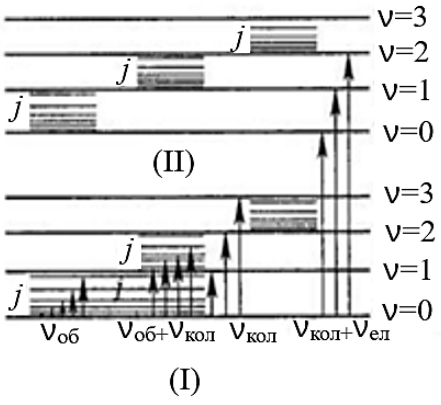


Рис. 25. Схема енергетичних рівнів молекули в основному(I) і першому збудженому(II) електронних станах

Енергію, яку надають молекулі речовини випромінювання УФ- і видимої частини спектра, досить, щоб викликати зміну

електронного стану молекули.

Енергія ІЧ-променів менше, тому її досить тільки для того, щоб викликати зміну енергії коливальних і обертальних переходів у молекулі речовини. Таким чином, у різних частинах спектра можна одержати різну інформацію про стан, властивості й будову речовин.

2. Закони поглинання випромінювання.

Основний закон світлопоглинання (закон Бугера-Ламберта-Бера).

Закон зв'язує зменшення інтенсивності світла, що пройшло через шар світлопоглинаючої речовини, з концентрацією речовини й товщиною шару. Щоб урахувати втрати світла на відбиття й розсіювання, порівнюють інтенсивності світла, що пройшло через досліджуваний розчин і розчинник (Рис. 26).

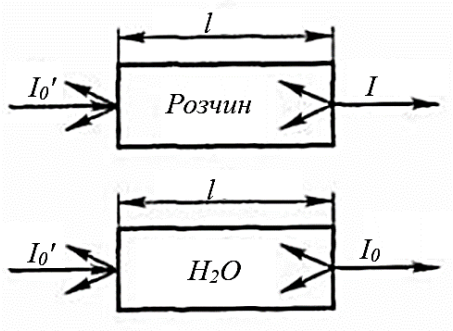


Рис. 26. Проходження світла через забарвлений розчин і розчинник

Потік монохроматичного випромінювання з інтенсивністю I_0 проходить через шар розчину з концентрацією поглинаючих частинок C і товщиною l. При цьому одна частина потоку розсіюється, інша відбивається, третя – поглинається. В результаті потік, що виходить з інтенсивністю I_1, буде ослаблений, тобто $I_1 < I_0$. Відношення I_1/I_0 називають ***пропусканням T***. Воно показує, яка частка падаючого на розчин світла поглинається, при цьому частка розсіяного і відбитого світла зазвичай мала, і нею нехтують. Пропускання часто виражають у відсотках. **Для абсолютно прозорих розчинів T = 100 %, для абсолютно непрозорих розчинів T = 0.**

$$\lg (I_0/I_1) = a \cdot C \cdot l. \qquad (1)$$

Величину $\lg (I_0/I_1)$ називають ***оптичною густиною*** і позначають буквами A чи D (далі **по тексту тільки *D***).

Для абсолютно прозорого розчину $D = 0$. Для абсолютно непрозорого розчину $D \rightarrow 0$.

Оптична густина і пропускання пов'язані між собою виразом:

$$D = \lg (1/T). \qquad (2)$$

Якщо T виражають у відсотках, то $D = 2 - \lg T$.

Коефіцієнт поглинання a в виразі (1) дорівнює оптичній густині розчину при одиничних концентрації і товщині шару і, в залежності від способу вираження останніх, може мати різні одиниці вимірювання.

Рівняння (1) є математичним виразом основного закону світлопоглинання або ***закону Бугера-Ламберта-Бера:*** кількість електромагнітного випромінювання, поглиненого розчином, є пропорційною концентрації поглинаючих частинок і товщині шару розчину. Його можна представити в експонентній формулі:

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{a \cdot C \cdot l}. \qquad (3)$$

Таблиця 14

Основні величини, що використовуються в спектрофотометрії

Величина	Символ	Визначення	Розмірність
Пропускання	T	I/I_0	Безрозмірно
Оптична щільність	A, D	$\lg I_0/I$	Безрозмірно
Коефіцієнт поглинання	a, k	$A/(l \cdot C)$	Залежить від розмірності C і l
Молярний коефіцієнт поглинання	ε	$A/(l \cdot C)$	$л \cdot см^{-1} \cdot моль^{-1}$
Товщина шару (довжина кювети)	l	–	*см*, *мм*

2.1. Відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера.

Поведінка систем, що поглинають світло, підкоряється закону Бугера-Ламберта-Бера лише при монохроматичності світлового потоку, відсутності хімічних змін у поглинаючої системі і постійності коефіцієнта заломлення.

Причини відхилення від основного закону світлопоглинання можуть бути **вдаваними та справжніми.** Вдавані причини, що зумовлені немонохроматичністю світлового потоку, розсіюванням світла і випадковими випромінюваннями, називають **інструментальними**, а ті, що викликані хімічними взаємодіями, – **хімічними.** Справжні причини пов'язані зі зміною коефіцієнта заломлення.

Немонохроматичність світлового потоку обумовлена недосконалістю оптичних приладів: кожен монохроматор має певну роздільну силу і вихідна щілина пропускає випромінювання в якомусь інтервалі довжин хвиль.

Хімічні взаємодії поглинаючої речовини в розчині також є причиною відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера. Досліджувана речовина може

взаємодіяти з розчинником (протонування або депротонування, асоціація або дисоціація тощо) або іншими компонентами розчину. В результаті з'являються поглинаючі частки з іншими оптичними властивостями. Звідси можливі позитивні і негативні відхилення від основного закону поглинання.

Справжні обмеження закону світлопоглинання пов'язані зі зміною коефіцієнта заломлення середовища *n*, а, отже, зі зміною швидкості світла і довжини хвилі.

Всі відхилення від основного закону світлопоглинання призводять до того, що молярний коефіцієнт поглинання, розрахований по експериментально знайденим значенням оптичної густини, відрізняється від справжнього молярного коефіцієнта, що не залежить від умов вимірювання *D*.

Причини недотримання закону Бугера-Ламберта-Бера.

1. Закон виведений і слушний тільки для монохроматичного світла, тому недостатня монохроматизація може викликати відхилення від закону, й тим більшою мірою, чим менше монохроматизація світла.

2. У розчинах можуть протікати різні процеси, які змінюють концентрацію поглинаючої речовини або його природу: гідроліз, іонізація, гідратація, асоціація, полімеризація, комплексоутворення й таке інше.

3. Світлопоглинання розчинів суттєво залежить від pH розчину. При зміні pH розчину можуть змінюватися:

- ступінь іонізації слабкого електроліту;
- форма існування іонів, що приводить до зміни світлопоглинання;
- сполуки, що утворюються є комплексними. Тому закон слушний для сильно розведених розчинів, і область його застосування обмежена.

3. Візуальні колориметричні методи аналізу.

Інтенсивність забарвлення розчинів можна вимірювати різними методами. Серед них виділяють суб'єктивні (візуальні) методи колориметрії й об'єктивні, тобто фотоколориметричні.

Візуальними називають такі методи, при яких оцінку інтенсивності забарвлення випробуваного розчину роблять неозброєним оком.

При об'єктивних методах колориметричного визначення для вимірювання інтенсивності забарвлення досліджуваного розчину замість безпосереднього спостереження користуються фотоелементами. Визначення в цьому випадку проводять у спеціальних приладах – фотоколориметрах, тому метод одержав назву фотоколориметричного.

До візуальних методів відносяться:

- метод стандартних серій;
- метод колориметричного титрування або, інакше, дублювання;
- метод урівнювання.

Метод стандартних серій. При виконанні аналізу методом стандартних серій інтенсивність забарвлення аналізованого забарвленого розчину порівнюють з забарвленням серії спеціально приготовлених стандартних розчинів (при однаковій товщині шару).

Метод колориметричного титрування (дублювання) заснований на порівнянні забарвлення аналізованого розчину з забарвленням іншого розчину – контрольного. Контрольний розчин містить усі компоненти досліджуваного розчину, за винятком обумовленого речовини, і всі реактиви, що використовувалися при підготовці проби. До нього додають із бюретки стандартний розчин обумовленої речовини. Коли цього розчину буде додано стільки, що інтенсивності забарвлення контрольного й аналізованого розчинів зрівняються, вважають, що в аналізованому розчині міститься стільки ж обумовленої речовини, скільки її було введено в контрольний розчин.

Метод урівнювання відрізняється від описаних вище візуальних колориметричних методів, у яких подібні забарвлення стандартного й досліджуваних розчинів досягається зміною їх концентрації. У методі урівнювання подібні забарвлення досягаються зміною товщини шарів забарвлених розчинів. Для цієї мети при визначенні концентрації речовин використовують колориметри зливання й занурення.

Переваги візуальних методів **колориметричного аналізу:**

- техніка визначення проста, немає необхідності в складному дорогому устаткуванні;
- око спостерігача може оцінювати не тільки інтенсивність, але й відтінки забарвлення розчинів.

Недоліки:

- необхідно готувати стандартний розчин або серії стандартних розчинів;
- неможливо порівнювати інтенсивність забарвлення розчину в присутності інших пофарбованих речовин;
- при тривалому порівнянні інтенсивності забарвлення око людини стомлюється і помилка визначення збільшується;
- око людини не настільки чутливе до невеликих змін оптичної густини, як фотоелектричне обладнання, внаслідок цього неможливо виявити різницю в концентрації приблизно до п’яти відносних відсотків.

4. Фотоколориметричні методи аналізу.

Фотоелектроколориметрія застосовується для вимірювання поглинання світла або пропускання забарвленими розчинами. Прилади, що використовуються для цієї мети, називаються ***фотоелектроколориметрами*** (ФЕК).

Фотоелектричні методи вимірювання інтенсивності забарвлення пов'язані з використанням фотоелементів. На відміну від приладів, у яких порівняння зафарбувань проводиться візуально, у фотоелектроколориметрах приймачем світлової енергії є прилад – ***фотоелемент.*** У цьому приладі світлова енергія перетвориться в електричну. Фотоелементи дозволяють проводити колориметричні визначення не тільки у видимій, але також в УФ- і ІЧ-областях спектра. Вимірювання світлових потоків за допомогою фотоелектричних фотометрів більш точне й не залежить від особливостей ока спостерігача.

Застосування фотоелементів дозволяє автоматизувати визначення концентрації речовин у контролі біотехнологічних процесів. Внаслідок цього фотоелектрична колориметрія значно ширше використовується в практиці заводських лабораторій, ніж візуальна.

4.1. Визначення концентрацій у фотоелектроколориметрії.

Для визначення концентрації аналізованих речовин у фотоелектроколориметрії застосовують:

- метод порівняння оптичних густин стандартного й досліджуваного забарвлених розчинів;
- метод визначення за середнім значенням молярного коефіцієнта світлопоглинання;
- метод градуювального графіка;
- метод добавок.

Метод порівняння оптичних густин стандартного й досліджуваного забарвлених розчинів. Для визначення готовлять еталонний розчин обумовленої речовини відомої концентрації, яка наближається до концентрації досліджуваного розчину. Визначають оптичну густину цього розчину при певній довжині хвилі $A_{ст}$. Потім визначають оптичну густину досліджуваного розчину A_x при тій же довжині хвилі й при тій же товщині шару. Порівнюючи значення оптичних густин досліджуваного й еталонного розчинів, знаходять невідому концентрацію обумовленої речовини.

Метод порівняння застосовується при однократних аналізах і вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання.

Метод визначення за середнім значенням молярного коефіцієнта світлопоглинання. Це різновид методу порівняння.

Готують стандартні розчини досліджуваної речовини відомої концентрації $C_{ст}$, моль/дм^3, і вимірюють їх оптичну густину $A_{ст}$. Розраховують середнє значення молярного коефіцієнта поглинання:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{A_{cm}}{C_{cm} \cdot l_{cn}}$$

Потім вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину ***Ax*** і по формулі основного закону світлопоглинання:

знаходять C_x:

$$A_x = \bar{\varepsilon} \cdot C_x \cdot l_x$$

$$C_x = \frac{A_x}{\bar{\varepsilon} \cdot l_x}$$

Метод вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання й застосовується порівняно рідко.

Метод градуювального графіка. Для визначення концентрації речовини цим методом готують серію з 5–8 стандартних розчинів різної концентрації.

При виборі інтервалу концентрацій стандартних розчинів керуються наступними положеннями:

- він повинен охоплювати область можливих вимірів концентрації досліджуваного розчину;
- оптична густина досліджуваного розчину має відповідати приблизно середині градуювальної кривої;
- бажано, щоб у цьому інтервалі концентрацій дотримувався основний закон світлопоглинання, тобто графік залежності був прямолінійним;
- величина оптичної густини має перебувати в межах 0,14...1,3.

Вимірюють оптичну густину стандартних розчинів і будують графік залежності A(C). Визначивши ***Ax*** досліджуваного розчину, по градуювальному графіку знаходять C_x (Рис. 27).

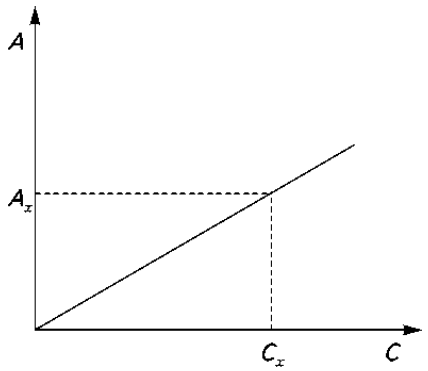


Рис. 27. Залежність оптичної щільності розчину від концентрації (калібрувальна крива)

Цей метод дозволяє визначити концентрацію речовини навіть у тих випадках, коли основний закон світлопоглинання не дотримується. У такому випадку готовлять велику кількість стандартних розчинів, що відрізняються за концентрацією не більше ніж на 10 %. Відтворюваність визначень у цьому випадку нижча, ніж у випадку лінійної залежності A(C).

Метод добавок – це різновид методу порівняння, заснований на порівнянні оптичної густини досліджуваного розчину й того ж розчину з добавкою відомої кількості обумовленої речовини.

Застосовують його для визначення малих кількостей аналізованої речовини в присутності більших кількостей сторонніх речовин. Метод вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання.

4.2. Екстракційно-фотометричний метод.

Метод заснований на комбінації екстракції обумовленої речовини з наступним фотометричним визначенням, його застосовують при аналізі складних сумішей:

- коли потрібно визначити малі кількості одних речовин у присутності більших кількостей інших;
- визначення домішок проводиться в присутності основних компонентів;
- безпосереднє визначення речовини в суміші пов'язане з більшими труднощами.

При екстракції малих кількостей речовин відбувається не тільки їх виділення, але й концентрування. Тому метод має важливе значення для визначення малих кількостей домішок. Ці методи аналізу є високочутливими, швидко розвиваються й дуже перспективні.

Фотоелектроколориметрія широко застосовується при біотехнологічному аналізі речовин. Широке застосування фотоелектроколориметрії обумовлене наступними обставинами:

- можливістю використання недорогої й загальнодоступної апаратури для проведення аналізу з досить високою точністю (відносна похибка 1–3 %);
- наявністю різних фотометричних методик аналізу практично всіх елементів періодичної системи;
- широким вибором фотометричних методик, що дозволяють проводити визначення речовини в інтервалі вмісту 10^{-6}–10^{2} %.

5. Спектрофотометрія.

Це метод фотометричного аналізу, у якому визначення вмісту речовини роблять по поглинанню нею монохроматичного світла у видимій, УФ- і ІЧ-областях спектра. У спектрофотометрії, на відміну від фотометрії, монохроматизація забезпечується не світлофільтрами, а монохроматорами, що дозволяють безперервно змінювати довжину хвилі.

У якості монохроматорів використовують призми або дифракційні гратки, які забезпечують значно більш високу монохроматичність світла, ніж світлофільтри, тому точність спектрофотометричних визначень вища.

Спектрофотометричні методи в порівнянні з фотоколориметричними дозволяють вирішувати більш широке коло завдань:

- проводити кількісне визначення речовин у широкому інтервалі довжин хвиль (185–1100 нм);
- здійснювати кількісний аналіз багатокомпонентних систем (одночасне визначення декількох речовин);
- визначати сполуки й константи стійкості світлопоглинаючих комплексних сполук;
- визначати фотометричні характеристики світлопоглинаючих сполук.

Існують прилади для вимірюванні у видимої, УФ- і ІЧ-областях спектра. Принципова схема спектрофотометра практично не залежить від спектральної області.

Спектрофотометри, як і фотометри, бувають одно- і двопроменеві. У двопроменевих приладах світловий потік якимось способом роздвоюють або усередині монохроматора, або на виході з нього: один потік потім проходить через випробуваний розчин, інший – через розчинник.

Однопроменеві прилади особливо зручні при виконанні кількісних визначень, заснованих на вимірі оптичної густини при одній довжині хвилі. У цьому випадку простота приладу й легкість експлуатації надають істотну перевагу. Більша швидкість і зручність вимірювання при роботі із двопроменевими приладами корисні в якісному аналізі, коли для одержання спектра оптична густина має вимірюватись у великому інтервалі довжин хвиль. Крім того, двопроменеве обладнання легко пристосувати для автоматичного запису безперервно змінюваної оптичної густини: у всіх сучасних спектрофотометрах для цієї мети використовують саме двопроменеву систему.

І одно-, і двопроменеві прилади придатні для вимірюванні видимого й УФ-випромінювань.

В основі ІЧ-спектрофотометрів, що випускаються промисловістю, завжди лежить двопроменева схема, оскільки їх зазвичай використовують для розгорнення й запису великої області спектра.

Кількісний аналіз однокомпонентних систем проводиться тими ж методами, що й у фотоелектроколориметрії:

- методом порівняння оптичних густин стандартного й досліджуваного розчинів;
- методом визначення за середнім значенням молярного коефіцієнта світлопоглинання;

- методом градуювального графіка.

і не має ніяких відмінних рис. Те ж саме можна сказати й про метод диференціальної спектрофотометрії, яка методично виконується так само, як і диференціальна фотометрія, тобто в якості нульового розчину або розчину порівняння використовується розчин аналізованої речовини відомої концентрації.

5.1. Спектрофотометричне тирування.

Фотометричні й спектрофотометричні вимірювання можна використовувати для фіксування кінцевої точки титрування.

Кінцева точки прямого фотометричного титрування з'являється в результаті зміни концентрації реагенту й продукту реакції або обох одночасно; очевидно, щонайменше одна із цих речовин має поглинати світло при обраній довжині хвилі. Непрямий метод заснований на залежності оптичної густини індикатора від об'єму титранта.

Крива фотометричного титрування являє собою графік залежності виправленої оптичної густини від об'єму титранта. Якщо умови обрані правильно, крива складається із двох прямолінійних ділянок з різним нахилом: одна з них відповідає початку титрування, інша – продовженню за точкою еквівалентності. Поблизу точки еквівалентності часто спостерігається помітний перегин. Кінцевою точкою вважають точку перетинання прямолінійних відрізків після екстраполяції.

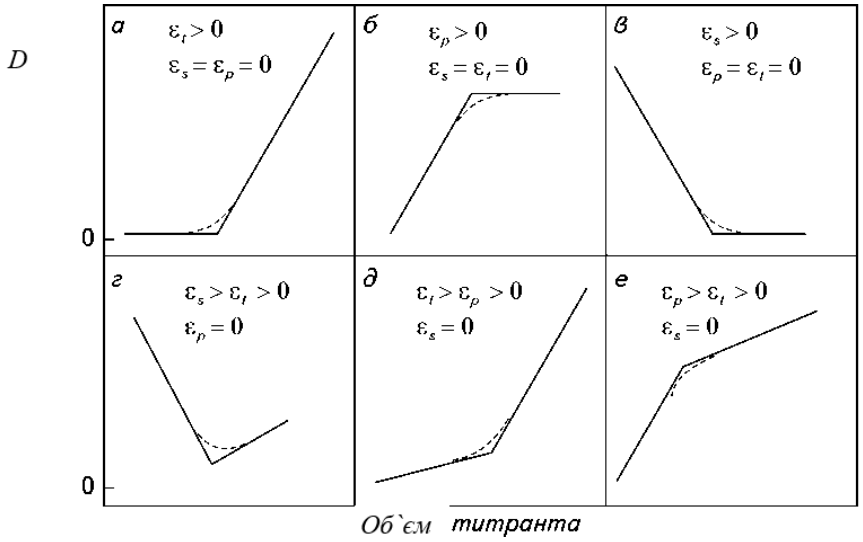


Рис. 28. Типові криві фотометричного титрування

Умовні позначення: Молярні коефіцієнти поглинання речовини, що визначають, продукту реакції та титранта позначені символами ε_s, ε_p , ε_t, відповідно.

На Рис. 28 наведені деякі типові криві титрування. При титруванні непоглинаючих речовин забарвленим титрантом з утворенням безбарвних продуктів на початку титрування спостерігається горизонтальна лінія; за точкою еквівалентності оптична густина швидко росте (Рис. 28, крива **а**). При утворенні забарвлених продуктів з безбарвних реагентів, навпаки, спочатку спостерігається лінійний ріст оптичної густини, а потім з'являється область у якій поглинання не залежить від об'єму титранта (Рис. 28, крива **б**). Залежно від спектральних характеристик реагентів і продуктів реакції можливі також криві інших форм (Рис. 28, криві **в-е**).

Фотометричне титрування часто забезпечує більш точні результати, ніж прямий фотометричний аналіз, тому що для визначення кінцевої точки поєднуються дані декількох вимірювань. Крім того, при фотометричному титруванні присутністю інших поглинаючих речовин можна зневажити, оскільки виміряється тільки зміна оптичної густини.

5.2. Спектрофотометрія в ІЧ-області.

Поглинання ІЧ-випромінювання пов'язане зі збільшенням коливальної й обертальної енергій ковалентному зв'язку, якщо воно приводить до зміни дипольного моменту молекули. Це значить, що майже всі молекули з ковалентними зв'язками тією чи іншою мірою здатні до поглинання в ІЧ-області.

Інфрачервоні спектри багатоатомних ковалентних сполук зазвичай дуже складні: вони складаються з безлічі вузьких смуг поглинання й сильно відрізняються від звичайних УФ- і видимих спектрів. Відмінності випливають із природи взаємодії поглинаючих молекул і їх оточення. Ця взаємодія (у конденсованих фазах) впливає на електронні переходи в хромофорі, тому лінії поглинання уширяются й прагнуть злитися в широкі смуги поглинання. В ІЧ-спектрі, навпаки, частота й коефіцієнт поглинання, що відповідні до окремого зв'язку, зазвичай мало змінюються зі зміною оточення (у тому числі зі зміною інших частин молекули). Лінії теж розширюються, але не настільки, щоб злитися в смугу.

Звичайно по осі ординат при побудові ІЧ-спектрів відкладають пропускання у відсотках, а не оптичну густину. При такому способі побудови смуги поглинання виглядають як западини на кривій, а не як максимуми на УФ-спектрах.

5.3. Спектрофотометрія в якісному аналізі.

Якісний аналіз в ультрафіолетовій частині спектра.

Ультрафіолетові спектри поглинання зазвичай мають дві–три, іноді п'ять і більш смуг поглинання. Для однозначної ідентифікації досліджуваної

речовини записують її спектр поглинання в різних розчинниках і порівнюють отримані дані з відповідними спектрами подібних речовин відомої сполуки. Якщо спектри поглинання досліджуваної речовини в різних розчинниках збігаються зі спектром відомої речовини, то можна з великою ймовірністю зробити висновок про ідентичність хімічного складу цих сполук. Для ідентифікації невідомої речовини за його спектром поглинання необхідно мати у своєму розпорядженні достатню кількість спектрів поглинання органічних і неорганічних речовин.

Існують атласи, у яких наведені спектри поглинання дуже багатьох, в основному, органічних речовин. Особливо добре вивчені ультрафіолетові спектри ароматичних вуглеводнів.

Якісний аналіз у видимій частині спектра.

Ідентифікацію пофарбованої речовини, наприклад барвника, також можна проводити, порівнюючи його спектр поглинання у видимій частині зі спектром подібного барвника. Спектри поглинання більшості барвників описані в спеціальних атласах і рекомендаціях. Зі спектру поглинання барвника можна зробити висновок про чистоту барвника, тому що в спектрі домішок є ряд смуг поглинання, які відсутні в спектрі барвника. Зі спектру поглинання суміші барвників можна також зробити висновок про сполуку в суміші, особливо якщо в спектрах компонентів суміші є смуги поглинання, розташовані в різних областях спектра.

Якісний аналіз в інфрачервоній області спектра.

Утворення інфрачервоних спектрів пов’язане з енергією коливань молекул. Коливання можуть бути спрямовані уздовж валентному зв’язку між атомами молекули, у такому випадку вони називаються валентними. Розрізняють симетричні валентні коливання, у яких атоми коливаються в однакових напрямках, і асиметричні валентні коливання, у яких атоми коливаються в протилежних напрямках. Якщо коливання атомів відбуваються зі зміною кута між зв’язками, вони називаються деформаційними. Такий поділ досить умовний, тому що при валентних коливаннях відбувається тією чи іншою мірою деформація кутів і навпаки. Енергія деформаційних коливань зазвичай менше, ніж енергія валентних коливань, і смуги поглинання, обумовлені деформаційними коливаннями, розташовуються в області більш довгих хвиль.

Коливання всіх атомів молекули обумовлюють смуги поглинання, індивідуальні для молекул даного речовини. Але серед цих коливань можна виділити коливання груп атомів, які слабко пов’язані з коливаннями атомів іншої частини молекули. Смуги поглинання, обумовлені такими коливаннями,

називають ***характеристичними смугами.*** Вони спостерігаються, як правило, у спектрах усіх молекул, у яких є дані групи атомів. Прикладом характеристичних смуг можуть служити смуги 2960 і 2870 $см^{-1}$. Перша смуга обумовлена асиметричними валентними коливаннями зв'язку С-Н у метильній групі CH_3, а друга – симетричними валентними коливаннями зв'язку С-Н цієї ж групи. Такі смуги з невеликим відхиленням (± 10 $см^{-1}$) спостерігаються в спектрах усіх насичених вуглеводнів і взагалі в спектрі всіх молекул, у яких є CH_3-групи.

Інші функціональні групи можуть впливати на положення характеристичної смуги, причому різниця частот може становити до ± 100 $см^{-1}$, але такі випадки нечисленні, і їх можна враховувати на підставі літературних даних.

Якісний аналіз в інфрачервоній області спектра проводиться двома способами:

1. Реєструють спектр невідомої речовини в області 5000–500 $см^{-1}$ і відшукують подібний спектр у спеціальних каталогах або таблицях. Для полегшення завдання спектри видрукувані на перфорованих картах, тобто кожна смуга поглинання на них позначається отвором. По смугах невідомої речовини легко можна знайти карту, що відповідає його смугам поглинання, і ідентифікувати його.

2. У спектрі досліджуваної речовини відшукують характеристичні смуги, за якими можна судити про сполуку речовини.

ЛЕКЦІЯ XV

ТЕМА: ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ. АТОМНО-АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Мета: Сформувати уявлення про принцип та методи атомного спектрального аналізу, засвоїти основні поняття, методи розрахунку результатів аналізу.

Навчальні питання:

1. Сутність атомно-абсорбційного аналізу.
2. Атомізатори.
3. Способи вимірювання концентрації.
4. Метод градуювального графіка.
5. Похибки атомно-абсорбційного аналізу.
6. Межа виявлення.
7. Застосування атомно-абсорбційного аналізу.

1. Сутність атомно-абсорбційного аналізу.

Атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС) заснована на поглинанні випромінювання оптичного діапазону незбудженими вільними атомами.

Атомний спектр поглинання елемента можна спостерігати, пропустивши пучок світла від джерела безперервного спектра через шар пари, що містить вільні атоми цього елемента. Поглинаючи фотони, енергія яких дорівнює різниці енергетичних рівнів, атоми переходять у збуджений стан, а в безперервному спектрі джерела з'являються лінії поглинання.

Теоретично спектр поглинання елемента має ту ж структуру й містить лінії тих же довжин хвиль, що й спектр випромінення. Але в умовах атомно-абсорбційного аналізу (ААА) переважна більшість атомів перебуває в незбудженому стані, тому практично в спектрі поглинання спостерігаються тільки резонансні лінії, тобто лінії, відповідні до переходів з основного рівня на більш високі. Завдяки цьому абсорбційні спектри виявляються значно простіше емісійних. Підвищення температури атомної пари сприяє збільшенню концентрації атомів зі збудженими рівнями. При високих температурах (~5000...7000 К) можлива поява в спектрах поглинання нерезонансних ліній достатньої інтенсивності, які можуть бути використані для спеціальних аналітичних завдань.

2. Атомізатори.

Щоб виконати ААА проби, необхідно з максимальною ефективністю перевести речовину проби в атомарний стан, через отриману атомну пару пропустити випромінювання від зовнішнього джерела світла й виміряти зменшення світлового потоку, що відповідає однієї з резонансних ліній обумовленого елемента. Для одержання вільних атомів використовують різного виду ***атомізатори.*** Роль атомізатора зводиться тільки до випарювання проби й розкладанню молекул на атоми.

У цей час в атомно-абсорбційному аналізі застосовуються атомізатори різних видів, але найпоширеніші ***полум'я*** й ***графітова піч***, у якій атомізація відбувається в результаті нагрівання проби електричним струмом. У полум'ї аналізують тільки розчини, уводячи їх у вигляді дрібнодисперсного аерозолю. У графітових печах аналізують як розчини, так і тверді речовини.

Досить складний процес атомізації в полум'ї можна розбити на наступні основні етапи: випарювання розчинника й утворення твердих часток сухого залишку, сплав сухого залишку, його випаровування або сублімація, розпад молекул на атоми.

На концентрацію вільних атомів обумовлених елементів впливають також інші компоненти проби. Вони можуть утворювати з атомами обумовлених елементів більш тугоплавкі або важкодисоційовані сполуки або, навпаки, вивільняти їх зі сполук.

В атомно-абсорбційній спектроскопії аналітичний сигнал одержують від незбуджених атомів, тому для атомізації підходять лише такі джерела, енергії яких вистачає для розпаду речовини на атоми, але не для збудження атомів. Кількість збуджених атомів не має перевищувати 0,02–0,1 % від їхнього загального числа. Цим вимогам задовольняють полум'яні й електротермічні атомізатори, у яких використовується теплова енергія. Перед атомізацією аналізований зразок переводять у розчин.

Для просвічування атомної пари застосовують джерела безперервного або лінійчатого спектра.

Здавалося б, джерелами випромінювання в ААС можуть служити всі джерела, застосовувані в спектрофотометрії, оскільки атоми обумовленого елемента «вибирають» з потоку фотонів лише ті, які відповідають їхнім енергетичним переходам (резонансне випромінювання). Проте, на практиці джерела безперервного випромінювання мало придатні. Справа в тому, що після проходження випромінювання через монохроматори ширина смуги випромінення становить не менш 0,5 нм, тоді як ширина спектральної лінії атома 0,002–0,005 нм. Якщо використовувати безперервне джерело випромінювання, то атоми речовини поглинуть лише невелику частину падаючого на них випромінювання і детектор не вловить різницю між випромінюванням джерела й випромінюванням, що пройшло через пробу. Отже, щоб поглинання атомами було помітне, потрібно направляти на пробу випромінювання з дуже вузьким інтервалом довжин хвиль. В ідеалі необхідне випромінювання з однією довжиною хвилі, що відповідає одному енергетичному переходу в атомі досліджуваної речовини.

До таких ідеальних джерел відносяться лампи з порожнім катодом (Рис. 29), що являють собою скляний балон із кварцовим вікном, заповнений інертним газом. До аноду й катоду, закріпленим у балоні, прикладена висока напруга. Циліндр катода виготовляють із того ж металу, який потрібно визначити (іноді циліндр покривають цим металом). Під дією високовольтного розряду атоми інертного газу іонізуються, направляються до катода й «вибивають» з нього атоми металу, які **збуджуються** й випускають випромінювання з характерним для нього лінійчатим спектром. Випромінювання направляють на полум'я (або графітову кювету), де перебувають атоми обумовленого елемента, що поглинають резонансне випромінювання джерела.

Таким чином, для визначення кожного елемента потрібна своя лампа з порожнім катодом.

Лампи з порожнім катодом.

Катод у цій лампі виготовлений зі сплаву або матеріалу, що містить аналізований елемент. Між катодом і анодом (W – дріт) проходить постійний струм напругою 400–600 В. Лампа усередині заповнена інертним газом.

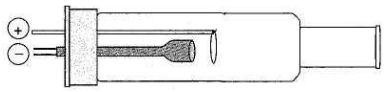


Рис. 29. Лампа з порожнім катодом

Внаслідок електричного розряду збуджується світіння матеріалу катода лампи, спектр якого збігається зі спектром атомів елемента, що визначають.

Крім ламп із порожнім катодом, у методі ААС використовують безелектродні розрядні лампи – кварцові трубки, у яких під низьким тиском запаяні пари металу.

Для відділення аналітичних ліній від сусідніх ділянок спектра випромінення джерела й від молекулярних смуг поглинання й випромінення атомізатора застосовують плазмові й дифракційні ***монохроматори*** й ***поліхроматори*** з фотоелектричною реєстрацією.

Атомне поглинання ***оцінюють*** величиною абсорбційності ***A***:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_\tau}$$

або величиною пропускання ***τ***:

$$\tau = \frac{I\tau}{I_0}$$

де I_0 – інтенсивність монохроматичного світлового потоку до проходження через поглинаючий шар;

I_τ – інтенсивність монохроматичного світлового потоку після проходження через поглинаючий шар.

Сучасний атомно-абсорбційний спектрометр складається з атомізатора, джерела світла, спектрального приладу, приймача світла й обладнання, за допомогою якого проводиться вимір абсорбції й пропускання.

Спочатку в ААА в якості атомізатора використовували саме «холодне» полум'я – повітряно-пропанове. Але його температура недостатня для атомизації багатьох речовин. Тому перейшли до більш «гарячого» полум'я.

У цей час найбільше поширення одержало полум'я:

- повітря – ацетилен (класичне для ААА);
- азоту оксид – ацетилен (високотемпературне полум'я для важкоатомізованих елементів).

У другому випадку дисоціюють навіть дуже термостійкі молекули алюмінію й кремнію оксидів. Це пояснюється порівняно високою температурою полум'я й більшим змістом у ньому активних атомів вуглецю, що відновлюють кремній і алюміній з їхніх оксидів.

Нові можливості атомної спектроскопії для аналізу з'явилися після втілення ідеї Б. В. Львова про можливість атомізації зразка із твердої поверхні, що розігрівається електричним струмом. Так був знайдений новий спосіб переведення зразка в стан атомної пари, що одержала назва ***електротермічної атомізації*** (ЕА). В 1961 році Б. В. Львов запропонував у якості атомізатора використовувати графітову трубчасту піч, що нагрівається електричним струмом (Рис. 30).

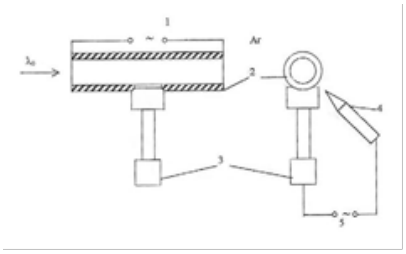


Рис. 30. Графітова кювету Львова:
1 і 5 – блоки живлення; 2 – графітова трубка; 3 – електрод із пробою; 4 – підставний графітовий електрод.

Застосування графітової печі для атомізації найбільш доцільне в тих випадках, коли можна трохи зневажити відтворюваністю результатів, але досягти при цьому низьких меж виявлення. Особливо важливий цей метод при аналізі мікрозразків як розчинів, так і твердих порід. В наш час в ААА джерела безперервного спектра знаходять обмежене застосування, оскільки вони найчастіше не забезпечують потрібної інтенсивності випромінювання. Крім того, щоб одержати низькі межі виявлення й гарну чутливість визначення, застосовуючи джерела безперервного спектра, треба мати світлосильний монохроматор з дуже великою роздільною здатністю.

Однопроменевий одноканальний атомно-абсорбційний спектрометр побудований на базі монохроматора. Монохроматор гарного сучасного спектрометра має більшу роздільну здатність і широку робочу область спектра в діапазоні 180...800 нм.

У ***двопроменевому*** одноканальному спектрометрі поліпшений спосіб виміру абсорбції в порівнянні з однопроменевим.

Існують також двох- і багатоканальні спектрометри.

Двоканальний прилад являє собою ніби два одноканальні прилади із загальним атомізатором. Є два джерела світла для одночасного визначення двох елементів, два монохроматори й два приймачі світла.

Багатоканальні прилади побудовані по такому ж принципу, але занадто складні й незручні.

3. Способи вимірювання концентрації.

Поглинання випромінювання атомами підкоряється тим же законам, що й поглинання молекулами. При стабільній роботі джерела випромінювання й розпилювача, постійній температурі полум'я (або графітової кювети) і постійному тиску сигнал прямо пропорційний концентрації обумовленого елемента.

Для визначення концентрації використовують або метод градуювального графіка, або метод добавок. На результати визначення впливають ті ж перешкоди, що й у методі атомно-емісійної фотометрії полум'я. При цьому практично виключені спектральні перешкоди, а саме – вплив накладення інших спектральних ліній, оскільки їх дуже мало й вони вузькі.

4. Метод градуювального графіка.

В ААС кількісний аналіз проводять в основному по постійному градуювальному графіку, побудованому по стандартних розчинах у координатах абсорбція – концентрація. У найбільш вдосконалених двопроменевих спектрометрах для однотипних зразків залежність абсорбції від концентрації від зразка до зразка добре відтворюється, тому можна навіть відградувати шкалу вимірювального приладу безпосередньо в одиницях концентрації. Аналіз на такому приладі значно спрощується й прискорюється: досить внести в атомізатор досліджуваний розчин, і сам прилад покаже концентрацію обумовленого елемента.

Абсорбція пов'язана з концентрацією більш простою залежністю, чим пропускання або поглинання, виражене у відсотках, тому майже завжди для побудови градуювального графіка використовують залежність абсорбції ***A*** від концентрації розчину ***C.***

5. Похибки атомно-абсорбційного аналізу.

Систематичні похибки атомно-абсорбційного аналізу, як і емісійного, в основному пов'язані з невідповідністю стандартних зразків і проб, тобто з похибками сполуки. Їх поєднують у кілька груп:

- похибки від спектроскопічних перешкод з боку інших елементів, лінії яких не вдається відокремити приладом від аналітичної лінії обумовленого елемента;
- похибки від впливу інших елементів на величину розсіювання світла, тобто неселективного поглинання. Вони можливі, якщо в пробі є елементи, здатні утворювати тугоплавкі оксиди. При високій температурі атомізатора, коли забезпечується повне випарювання крапель і часток сухого залишку, і

здійснюється повна атомізація всіх молекул, цей вид похибок може бути зведений до мінімуму;

- похибки від впливу іншого елемента на процес атомізації обумовленого елемента внаслідок утворення з ним хімічних сполук, більш-менш тугоплавких, висококиплячих, важко- або легкодисоційованих і т.п. Зменшити такі помилки можна правильним вибором умов атомізації (температура й сполуки газової суміші);
- похибки від впливу інших елементів або їх сполук на фізичні характеристики розчину – в'язкість і поверхневий натяг, від яких залежать швидкість усмоктування розчину в розпилювач, розмір крапель аерозолю, а відтак, і концентрація вільних атомів обумовлених елементів. Для зменшення цих помилок у розчини вводять деякі органічні реагенти, які стандартизують умови атомізації й одержання аерозолю;
- похибка, специфічна для атомно-абсорбційного аналізу, викликана тим, що інший елемент сприяє розширенню аналітичної лінії поглинання. Виключена може бути тільки відділенням елемента, що заважає, від обумовленого.

Випадкові похибки в атомно-абсорбційному аналізі пов'язані з нестабільністю джерел світла, атомізатора, приймача світла й вимірювального обладнання. Крім того, вони залежать від точності шкали вимірювального приладу, тобто від точності, з якої можна по шкалі зчитувати аналітичний сигнал.

6. Межа виявлення.

Для характеристики атомно-абсорбційного приладу межі виявлення вимірюють по чистих водних розчинах кожного елемента й по найбільш сильних його лініях. У реальних умовах аналізу того або іншого складного розчину значення меж виявлення найчастіше виявляються вище цих «ідеальних».

Отже, узагальнюючи характерні риси атомно-абсорбційного методу слід відзначити:

1. Високу специфічність і відсутність спектральних перешкод за рахунок накладення спектральних ліній.

2. Метод дозволяє визначати мікрокількості в основному елементів металевої природи плюс кремній, фосфор, бор, арсен, селен, телур.

3. Можливий аналіз мікрокількостей проб в електротермічних атомізаторах. У трубку дозують для одного визначення спеціальним дозатором або з використанням автомата пробоподачі кілька мікролітрів аналізованого розчину.

4. Низькі межі виявлення. Електротермічна атомна абсорбція має більш низькі межі виявлення, ніж атомно-емісійний метод з індуктивно зв'язаною плазмою.

Слід зазначити також й недолік цього методу – це метод послідовний, а не одночасний, як атомно-емісійна спектроскопія.

7. Застосування атомно-абсорбційного аналізу.

Метод атомної абсорбції на теперішній час застосовують практично у всіх галузях науки й промисловості, в т.ч. й в біотехнологічних дослідженнях. Найбільш широко його застосовують для аналізу природної води, стічних і промислових вод. Зручний цей метод для досліджень річкової й морської води, аналізу атмосферних опадів, тому в цей час він викликає величезний інтерес в біотехнологів. У сучасних біотехнологічних дослідженнях даний метод знайшов найширше застосування в кількісному аналізі досліджуваних сполук.

Методами атомно-абсорбційного аналізу визначають сліди елементів у біологічних матеріалах і ґрунті. Наприклад, методом прямого аналізу без попереднього концентрування можливі визначення кадмію, хрому, талію й свинцю в крові (при вмісті не менш 10^{-4} %).

ЛЕКЦІЯ XVI

ТЕМА: ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Мета заняття: Сформувати уявлення про хроматографічні методи аналізу, що використовуються в кількісному аналізі; засвоїти основні поняття, методи розрахунку результатів аналізу.

Навчальні питання:

1. Сутність хроматографічного аналізу. Класифікація методів хроматографії і їх можливості.
2. Характеристика хроматограми.
3. Адсорбційна хроматографія.
4. Розподільна хроматографія:
   4.1. Паперова хроматографія.
5. Газова хроматографія.
6. Високоефективна рідинна хроматографія.
7. Гель-хроматографія.
8. Іонний обмін і іонообмінна хроматографія.
9. Застосування хроматографії.

1. Сутність хроматографічного аналізу. Класифікація методів хроматографії і їх можливості.

Хроматографія – це динамічний сорбційниц спосіб поділу сумішей, заснований на розподілі речовини між двома фазами, одна з яких рухлива, а інша – нерухома, і пов'язаний з багаторазовим повторенням сорбційних і десорбційних актів.

Нерухомою фазою зазвичай служать тверда речовина (сорбент) або плівка рідини, нанесена на тверду речовину. Рухливою фазою є рідина або газ, що протікають через нерухому фазу.

Відмінною рисою хроматографічних методів є їхня універсальність, тобто можливість використання:

- для очищення речовин;
- концентрування речовин із сильно розведених розчинів;
- поділу складних сумішей органічних і неорганічних речовин;
- ідентифікації речовин;
- визначення кількості сполуки.

Істотна перевага хроматографічного методу полягає в тому, що, на відміну від інших методів поділу, виділення й концентрування, він дозволяє одночасно робити ідентифікацію й кількісне визначення поділюваних компонентів суміші.

Різноманітність хроматографічних методів, що відрізняються за фізико-хімічними характеристиками й технікою виконання аналізу, не дозволяє класифікувати їх по якому-небудь одному критерію.

Враховуючи *агрегатний стан рухливої фази,* розрізняють хроматографії:

- *газову,* яка включає газо-рідинну й газо-твердофазну;
- *рідинну,* яка включає рідинно-рідинну, рідинно-твердофазну й рідинно-гелеву.

Перше слово в назві методу характеризує агрегатний стан рухомої фази, друге – нерухомої.

По механізму взаємодії сорбенту й сорбата ***виділяють хроматографії:***

- *розподільну,* засновану на відмінностях розчинності поділюваних речовин у нерухомій фазі (газо-рідинна хроматографія) або відмінностях розчинності речовин у рухомій і нерухомій рідких фазах;
- *іонообмінну,* засновану на різній здатності речовин до іонного обміну;
- *адсорбційну,* засновану на відмінностях в адсорбованості речовин твердим сорбентом;
- *ексклюзійну,* засновану на відмінностях розмірів і форм молекул поділюваних речовин;

- *афінну,* засновану на специфічних взаємодіях, характерних для деяких біологічних і біохімічних процесів.

За *технікою виконання аналізу* розрізняють хроматографії:

- *колоночну* – поділ проводять у спеціальних колонках;
- *площинну* – поділ проводять на спеціальному папері *(паперова* хроматографія) або в тонкому шарі сорбенту (*тонкошарова* хроматографія).

По *меті хроматографування* виділяють хроматографії:

- *аналітичну* – якісний і кількісний аналіз;
- *препаративну* – для одержання речовин у чистому виді, для концентрування й виділення мікродомішок;
- *промислову* – для автоматичного керування процесом.

2. Характеристика хроматограми.

У сучасній хроматографії хроматограма – це графік залежності величини аналітичного сигналу (чи концентрації речовини/речовин) від об'єму рухомої фази або часу проведення аналізу. Хроматограма може містити одну і більше кривих елюювання окремих компонентів (залежно від складу суміші). Криві елюювання ще називають хроматографічними піками. На Рис. 31 зображено криву елюювання одного компонента. При відсутності проби через колонку проходить тільки газ-носій і реєстратор настроюється таким чином, що перо самописця виписує пряму лінію АВ, паралельну краю діаграми. Ця пряма називається *базовою лінією*.

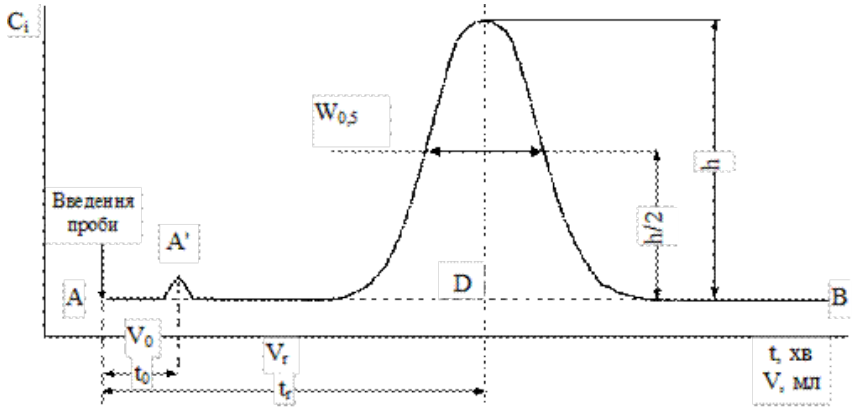


Рис. 31. Хроматограма та її характеристики:

A – введення проби; A' – вихід з колонки речовини (рухомої фази), яка не сорбується; C_i – концентрація сорбату на виході з колонки.

Розглянемо основні хроматографічні параметри, що характеризують поведінку речовини в колонці.

В деякий момент часу А ($t_0 = 0$, $V_0 = 0$) у колонку вводять газуватий або розчинений компонент, а потім промивають колонку з певною швидкістю деяким газом або розчинником (рухомою фазою), який десорбує (елює) цей компонент. Період часу t_r, що минув від початку введення проби в сорбційну колонку до досягнення максимуму на кривій елюювання (відрізок AD), називають часом утримування. В свою чергу цей період часу складається з часу перебування t_0 молекул сорбату у вільному, незаповненому сорбентом об'ємі колонки (відрізок АА') та з часу t'_r впродовж якого молекули сорбату знаходяться в сорбованому стані й рухаються уздовж шару сорбенту (відрізок A'D): $t_r = t_0 + t'_r$.

Вільний час t_0 дорівнює часу виходу з колонки компонента, який зовсім не взаємодіє з нерухомою фазою, тобто не утримується. Отже, якщо через колонку пропустити компонент, який не утримується, можна знайти час t_0.

Вільний час хроматографічної колонки залежить від її розмірів та щільності упакування сорбенту, через це в колонках з однаковим сорбентом, але з різним ступенем щільності його упакування вільний час може бути різним. Тому справжню адсорбційну здатність даної колонки, від якої залежить швидкість просування речовини, характеризують так званим виправленим часом утримування t'_r.

Метою хроматографічного процесу є розділення суміші речовин. Єдиної теорії, яка кількісно описує весь процес хроматографічного розділення, до теперішнього часу не існує. На тепер запропоновано ряд теоретичних підходів, що використовують деякі допущення і дозволяють досить задовільно описувати хід хроматографічного процесу.

Теорії хроматографії розглядають поведінку речовини і розподіл її концентрації всередині хроматографічної колонки. *Завданням* теорій хроматографічного розділення є встановлення законів руху компонентів аналізованої суміші в хроматографічній колонці і визначення факторів, які впливають на його ефективність. На основі допущень теорій хроматографічного аналізу прогнозують оптимальні умови розділення компонентів газової або рідкої суміші.

На практиці завжди є потреба оцінки одержаних хроматограм. При проходженні через колонку можна отримати хроматограми різного виду. Всі теорії хроматографічного розділення зводяться до розгляду величин: селективності і ефективності.

3. Адсорбційна хроматографія.

Отже, існуючі теорії розглядають процес хроматографії базуючись на:

1) характері ізотерми сорбції речовини, що хроматографується;

2) швидкості встановлення стану міжфазної рівноваги.

Залежно від *типу ізотерми адсорбції* розрізняють лінійну та нелінійну хроматографію. За малих концентрацій речовин, які адсорбуються, усі типи ізотерм адсорбції мають вигляд близький до лінійного. Тому здебільшого процес переміщення речовини вздовж шару сорбенту при елююванні може бути описаний саме з позицій лінійної хроматографії. При цьому вважають, що рівновага розподілу речовини між адсорбентом і рухомою фазою встановлюється миттєво; у таких випадках йдеться про так звану ідеальну хроматографію. Варіант лінійно-ідеальної хроматографії, коли взаємодії сорбент-сорбат описуються лінійною ізотермою, а рівновага встановлюється миттєво, є найбільш простим для теоретичного опису варіантом хроматографії.

Адсорбенти (нерухома фаза) є тонкодисперсними неорганічними або органічними матеріалами з питомою поверхнею понад 50 $м^2/г$. Грубодисперсні макропористі адсорбенти мають розміри гранул у межах 0,01–1,0 мм і питому площу поверхні 400–800 $м^2/г$. Розміри гранул високодисперсних адсорбентів, наприклад аеросилів, виготовлених на основі кремнезему, коливаються у межах 0,1–1,0 мкм, їх питома поверхня – 100–700 $м^2/г$.

Адсорбенти мають виявляти такі основні властивості:

- хімічну інертність відносно компонентів суміші і рухомої фази;
- відсутність каталітичної активності;
- селективність;
- механічну стійкість;
- лінійність ізотерми адсорбції, що забезпечує сталість утримуваного об’єму за різних концентрацій адсорбату;
- доступність.

Адсорбенти різних типів виявляють неоднакову адсорбційну здатність (селективність) щодо різних хімічних сполук. Проте, неможливо встановити однозначний кількісний зв’язок між хімічною будовою речовин та їх здатністю адсорбуватися на різних адсорбентах.

Загальноприйнятим є розподіл адсорбентів на дві групи – **полярні** (гідрофільні) та **неполярні** (гідрофобні) органічні й неорганічні. Полярні адсорбенти, такі як силікагель, оксид алюмінію, природні та штучні силікати тощо, виявляють селективність до полярних молекул, а неполярні – графітована сажа, активоване вугілля тощо – є селективними відносно неполярних молекул. За геометричною структурою адсорбенти можна поділити на **непористі** з питомою поверхнею 0,01–100 $м^2/г$ (хлорид натрію, графітована сажа, аеросил) та **пористі** з різними розмірами пор і питомою поверхнею 100–1000 $м^2/г$ (ксерогелі, скло, активоване вугілля, цеоліти, тефлон).

Однією з важливих характеристик адсорбентів є **адсорбційна ємність** – кількість активних центрів на їх поверхні. Вона зумовлена способом виготовлення адсорбенту та його подальшої обробки. Адсорбенти стандартизують за **адсорбційною активністю**, на яку впливає вміст в них води.

4. Розподільна хроматографія.

Розподільна хроматографія заснована на відмінності коефіцієнту розподілу компонент аналізованої суміші між двома фазами, що не змішуються (рідина – рідина, газ – рідина). При цьому одна з них (нерухома фаза) перебуває в порах твердої речовини (носія), а друга (рухома фаза) являє собою інший розчинник, що не змішується з першим. *Коефіцієнт розподілу* характеризує рівновага, що встановилася; концентрація компонента в нерухомій і рухомій фазах, визначається співвідношенням концентрації компонента у відповідних фазах:

$$K_p = \frac{C_{нерухом}}{C_{рухом}}$$

У якості нерухомого розчинника найчастіше використовують воду, яка перебуває в порах носія, силікагель і крохмаль.

Залежно від *характеру носія,* який використовується в розподільній хроматографії, розрізняють наступні її варіанти:

- колоночну;
- паперову;
- тонкошарову.

Розподільна хроматографія, виконувана в колонках (колоночна), по характеру процесів, що відбуваються, аналогічна адсорбційної. Різниця полягає в тому, що у випадку розподільної хроматографії сорбентом є нерухливий розчинник, який утримує речовини, що розподіляються.

Поділ суміші. Водний (найчастіше) розчин аналізованої суміші вводять у стовпчик із твердим сорбентом і, після того як розчин всотається верхньою частиною носія, починають повільне промивання стовпчика рухливим розчинником (бутиловим спиртом, хлороформом або сумішшю розчинників). При проходженні уздовж стовпчика рухливого розчинника відбувається безперервний розподіл речовин суміші між цими двома рідинами.

Різні величини K_p забезпечують різну швидкість руху компонентів суміші з рухливим розчинником і, отже, різну швидкість їх поділу. Найбільша швидкість руху спостерігається в того компонента, який має найменший коефіцієнт розподілу. І навпаки: поділ тим ефективніший, чим більше різниця в значеннях коефіцієнта розподілу компонентів.

При достатній довжині стовпчика можна зробити повний поділ компонентів будь-якої суміші.

Дуже широке застосування в цей час знаходять паперова хроматографія й хроматографія в тонкому шарі сорбенту. У першому випадку колонка заміняється смужками фільтрувального паперу; у другому – тонким шаром сорбенту (0,2 мм), нанесеним на скляну, полімерну пластинку або фольгу.

4.1. Паперова хроматографія.

Паперову хроматографію використовують для розділення та аналізу неорганічних та органічних компонентів природних та промислових речовин. Цей метод набув велике значення в дослідженні білків, вуглеводів, жирів, антибіотиків, гормонів, каротиноїдів, алкалоїдів та багатьох інших природних сполук.

Нерухомою фазою зазвичай є вода. Рухомою фазою служить органічний розчинник або суміш органічних рідин і води в різних співвідношеннях. Рухома і нерухома фази не повинні змішуватися.

Для водорозчинних речовин в якості рухомої фази застосовуються органічні розчинники, насичені водою, яка служить нерухомою фазою. Нерозчинні у воді речовини мають хроматографуватися водними розчинами органічних речовин, а нерухомою фазою є неполярні органічні розчинники.

Рухома фаза просувається уздовж аркуша паперу, головним чином за рахунок капілярних сил.

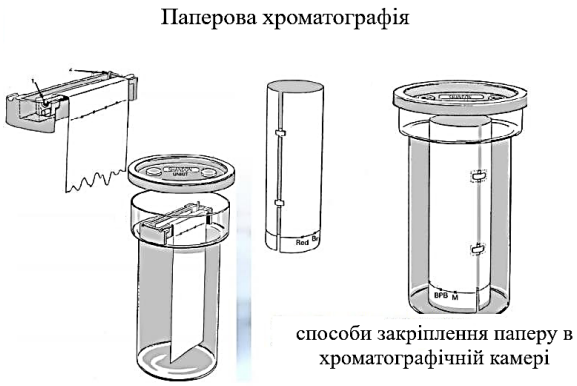
Для кількісної оцінки рухливості речовини в хроматографічній системі використовують коефіцієнт рухливості R_f, рівний відношенню відстані l, пройденої речовиною, до відстані, пройденої розчинником L:

$$R_f = \frac{l}{L}$$

R_f можна визначити експериментально: на хроматограмі вимірюють відстань l від лінії старту речовини до центру плями (Рис. 32) і відстань від лінії старту до лінії фінішу розчинника – L. Величина R_f характеризує положення зони речовини на хроматограмі. Зазвичай коефіцієнт рухливості лежить в межах $R_f = 0–1$. Оптимальне значення становить 0,3–0,7.

Для отримання хроматограми аркуш паперу після нанесення проби поміщають в хроматографічну камеру з рухомою фазою. Розчинник під дією капілярних сил просувається по паперу, розділяючи пробу на окремі компоненти. Залежно від напрямку руху розчинника розрізняють:

- спадаючу паперову хроматографію (потік рухається зверху вниз);
- висхідну паперову хроматографію (потік рухається знизу вгору);
- радіальну паперову хроматографію (рух починається з плями – місця нанесення краплі).



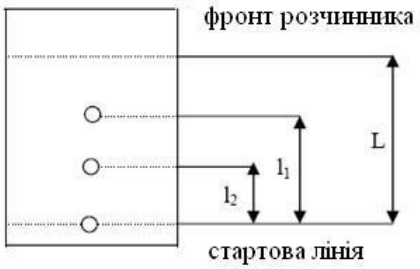


Рис. 32. Визначення R_f

У перших двох випадках компоненти суміші після хроматографування розташовуються у вигляді окремих плям; в останньому випадку – у вигляді концентричних кілець.

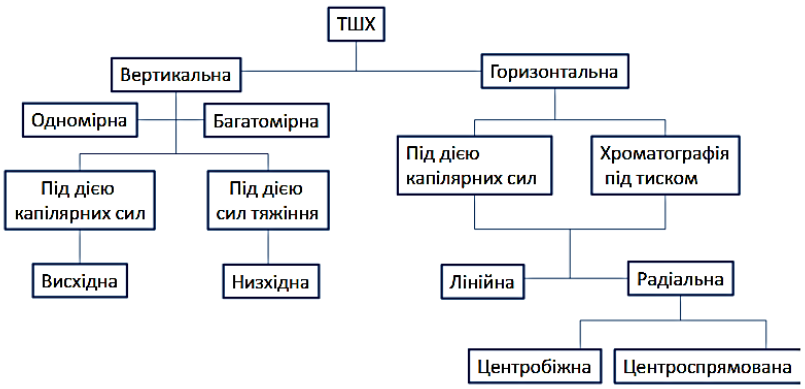
Метод паперової хроматографії характеризується високою чутливістю (можна визначити 10–20 мкг речовини з точністю 5–7 %).

Недоліками методу є:

- можливість працювати тільки з малими кількостями речовини, так як при великих кількостях її плями на хроматограмі виходять розпливчастими і з розтягнутими «хвостами»;
- в порівнянні з тонкошаровою хроматографією: поділ відбувається повільніше, шар сорбенту нестійкий до агресивних реактивів.

Тонкошарова хроматографія – метод розділення і аналізу сумішей речовин, що базується на їх різній сорбованості тонким шаром сорбенту (нерухомою фазою) при руху по ньому розчинника (рухомої фази). Як нерухома фаза використовується силікагель, оксид алюмінію, целюлоза, поліамідні матеріали, іонообмінні синтетичні смоли, мінерально-органічні іоніти; як рухома фаза – органічні розчинники (наприклад, спирти, кетони, феноли, їх суміші). Види тонкошарової хроматографії представлені на схемі:

Варіанти тонкошарової хроматографії



Методи **Т.х.** дозволяють розділяти та ідентифікувати речовини в кількостях 10^{-9}–10^{-6} г, виконувати аналізи з наважок до 10^{-6} г. Їх використовують при якісному аналізі мінералів. Особливо цінне застосування Т.х. при аналізі руд і мінералів з близькими хімічними властивостями, наприклад, рідкісноземельних елементів, цирконію і гафнію, ніобію і танталу та інших (Рис. 33).

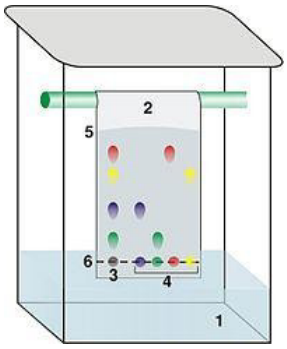


Рис. 33. Паперова хроматографія

Цими методами можна визначити 10–20 мкг речовини з точністю до 5 %. На Рис. 34, 35 представлені основні етапи тонкошарового хроматографічного аналізу.

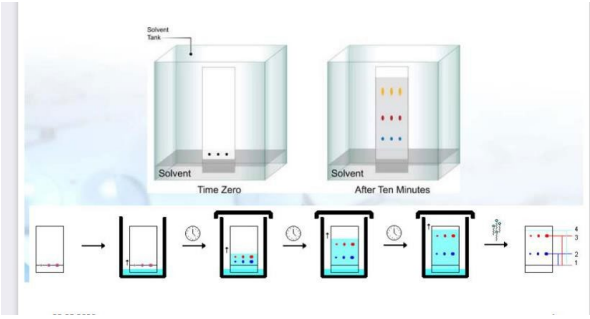


Рис. 34. Етапи тонкошарового хроматографічного аналізу:
1 – лінія старту; 2 – речовина №1 у пробі, яку розділяють; 3 – речовина № 2 у пробі, яку розділяють; 4 – лінія фінішу.

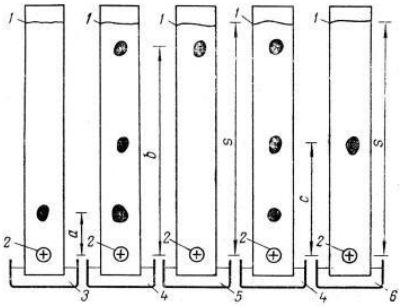


Рис. 35. Розділення трикомпонентної суміші на тонкошаровій хроматограмі:
1 – фронт розчинника; 2 – точка старту;
3 – розчинник з компонентом a;
4 – розчинник з сумішшю компонентів;
5 – розчинник з компонентом b;
6 – розчинник з компонентом c.

Для визначення концентрації речовин у плямах застосовують спектрофотометрію, денситометрію, флуориметрію й метод мічених атомів. При одержанні хроматограм для прямого кількісного аналізу необхідно дотримуватись певних умов:

- на пластинку наносять однакові об’єми речовин і стандартів. Площа плям на старті має бути однією й тією ж, тому розчин потрібно наносити по краплях і давати розчиннику випаровуватися після додавання кожної краплі;
- при готуванні зразків і стандартів слід користуватися тим самим розчинником;

- щоб зменшити похибки, пов'язані зі зміною концентрації по товщині шару, хроматографувати речовину й стандарти потрібно на одній пластинці поруч;
- концентрації зразків і стандартів вибирають таким чином, щоб вони були якнайближче;
- відстані, пройдені всіма стандартами й компонентами зразка на одній і тій же пластинці, мають бути однаковими.

5. Газова хроматографія.

Газова (газо-адсорбційна) хроматографія є одним з найефективніших способів розділення газів і газоподібних речовин з низькими температурами кипіння, наприклад, O_2, CO, CO_2, NO, інертних газів, газоподібних вуглеводнів. Схема установки для газової хроматографії та зовнішній вигляд однієї з таких установок приведена на Рис. 39.

Для розділення газоподібних речовин використовують заповнені носієм колонки. Трубку для колонок виготовляють з міді, алюмінію, нержавіючої сталі, скла. Для того, щоб колонку можна було помістити в піч, її роблять у вигляді спіральних кілець або U-подібних ділянок. Для газової хроматографії використовують колонки двох типів: набивні і капілярні. В набивних колонках, довжина яких менша 5 м, нерухома фаза нанесена на гранульований матеріал-носій, який складається з маленьких гомогенних сферичних часток, які хімічно інертні, термічно і механічно стійкі, і мають питому площу поверхні від 0,05 до 4 $м^3$/г. Розмір часток носіїв складає 150–250 мкм. Найчастіше використовують як носій діатоміт, який містить до 90 % аморфної кремнієвої кислоти, яка походить від скелетних відкладень діатомових водоростей викопного походження. Пори скелетних водоростей в діатоміті забезпечують молекулярну дифузію молекул газів. Часто як матеріали для носіїв в набивних колонках використовують також азот, водень, карбон(IV), оксиген. Газ інколи пропускають крізь молекулярні сита для видалення слідів води.

Важливим параметром методу є температура колонки, тому колонку і детектор поміщають в термостат. Оптимальна робоча температура визначається природою зразка. Вибір газ-носія визначається частково складом зразка і частково типом детектора, що використовується для контролю за складом газу-елюенту. Для кожної методики розділення існує оптимальна швидкість газу-носія, яку визначають експериментально.

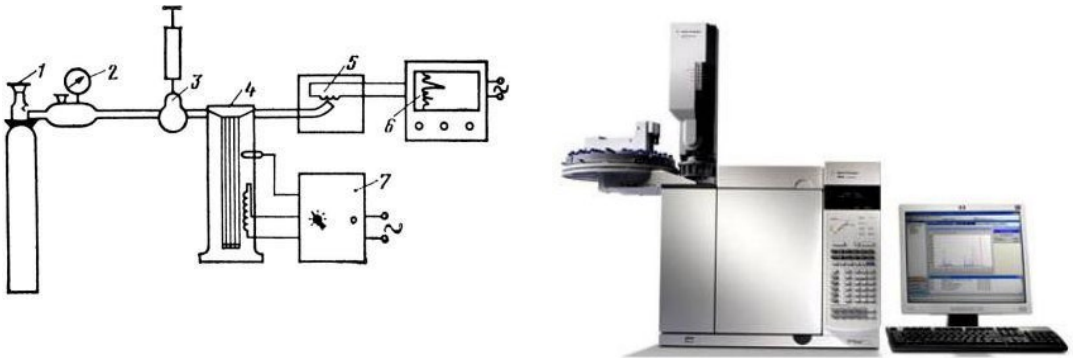


Рис. 36. Схема газового хроматографа Agilent 7890A:

1 – джерело сталого потоку газу-носія; 2 – регулятор потоку газу; 3 – дозуючий пристрій для кількісного вводу досліджуваної проби; 4 – термостатована хроматографічна колонка; 5 – детектор; 6 – реєструючий прилад; 7 – блок нагріву колонки.

Для якісного аналізу речовин зазвичай використовують характеристику, яку називають утримуючим об'ємом – це об'єм газу, який проходить крізь колонку за час між моментом введення зразка і появою піку характерного компонента. Кількісний аналіз речовин проводять за визначенням висоти і площі піку.

Найбільш універсальними детекторами в газовій хроматографії є катарометр і полум'яно-іонізаційний детектор (ПІД). Для специфічного детектування сполук все ширше використовують мас-спектрометричний детектор (ГХ-МС), електронно-захватний (ЕЗД), атомно-емісійний (АЕД) детектори і інші.

6. Високоефективна рідинна хроматографія.

Газорідинна хроматографія (ГРХ), незважаючи на її широкі можливості, не може застосовуватись для розділення і визначення речовин з високою молекулярною масою (більше 300), нелетких. Як спосіб аналізу, ВЕРХ входить до складу групи методів, яка, зважаючи на складність досліджуваних об'єктів, включає попереднє розділення початкової складної суміші на відносно прості. Отримані прості суміші аналізуються потім звичайними фізико-хімічними методами або спеціальними методами, створеними для хроматографії. Принцип рідинної хроматографії полягає в розділенні компонентів сумішей, засновуючись на відмінності в рівноважному розподілі їх між двома фазами, що не змішуються, одна з яких нерухома, а інша рухома. Суміші нерівно розподіляються між двома фазами завдяки своїй полярності, розміру або іншим властивостям. Відмітною особливістю ВЕРХ є використання високого тиску і дрібнозернистих сорбентів (зазвичай 3–5 мкм, часто до 1,8 мкм). Це дозволяє розділяти складні суміші речовин швидко і повно (середній час аналізу від 3 до 30 хвилин).

Колонка для ВЕРХ являє собою стальну трубку діаметром 5–25 мм наповнену нерухомою фазою (наприклад, модифікованим силікагелем) й закриту з обох боків перехідниками, що дозволяють підключати її до вхідної та вихідної ліній. Колонки розраховують на тиск порядку 150 атм. Характеристики колонок:

- довжина: типовим є діапазон 100–250 мм;
- внутрішній діаметр: від 1 мм (аналітичні) до 20–30 мм (препаративні);
- падіння тиску: залежить від умов використання (потік, розчинник), типово 40–60 атм;
- час проходу чистого розчинника (пропорційний вільному об'єму колонки поділеному на потік);
- хімічні властивості фази (здатність утримувати речовини). Широко застосовують так звані «С18» (аналіз невеликих органічних сполук) та «С8» (менш ліпофільні, кращі для розділення біомолекул).

Колонки в ВЕРХ заповнюють твердими пористими частинками розміром 5–10 мкм (силікагель, алюмогель, полімерні сорбенти тощо), поверхня яких вкрита тонкою плівкою рідкої речовини (нерухома фаза) під великим тиском. Малі розміри часток сорбенту і заповнення ними колонки під тиском робить простір між ними дуже малим. Це підвищує:

- швидкість проведення аналізу перевищує більшість інших існуючих методів;
- колонки з сорбентом для ВЕРХ багаторазового використання і не потребують відновлення чи регенерації;
- відтворюваність результатів різних проб дуже висока;
- управління дослідом, аналізом, обробкою інформації та оформлення кінцевих результатів повністю автоматизовані;
- робоча температура термостатування лежить між температурою замерзання і кипіння рухомої фази (частіше в межах 20–50 °С).

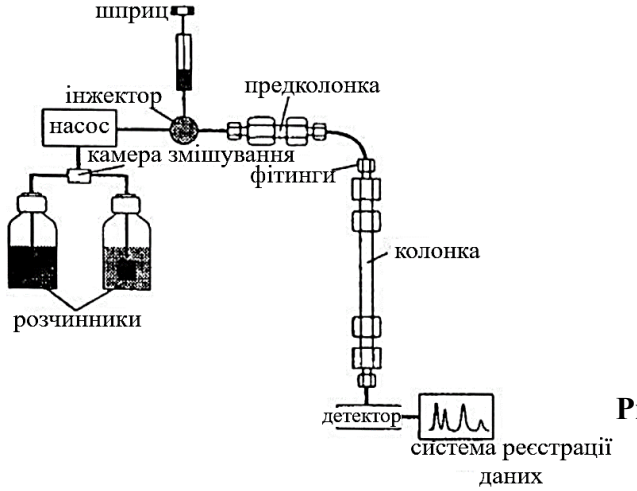


Рис. 37. Схема пристрою для ВЕРХ

Найчастіше застосовують **УФ-детектори**. Більшість органічних речовин поглинає світло на 210 нм (C = O) та 250 нм (ароматичні кільця). В рідкісних випадках (наприклад аналіз суміші вуглеводнів) необхідно застосовувати детектування зміни показника заломлення світла. Ще рідше застосовують детектори флуоресценції. Порівняно дорогими є детектори-мас-спектрометри. Останнім часом розроблено хроматографічні системи, де детектування відбувається також ЯМР-спектрометром.

Переваги ВЕРХ:

- великий діапазон молекулярних мас речовин, що розділяються;
- м'якість умов;
- висока ефективність розділення;
- висока швидкість проведення аналізу;
- точність кількісного розділення;
- висока чутливість методу.

Адсорбенти та розчинники, які застосовуються у ВЕРХ наведені у Таблиці 15.

Таблиця 15

Розчинники і адсорбенти найпоширеніші у ВЕРХ

Речовини, які розділяють	**Розчинники (рухома фаза)**	**Адсорбенти (нерухома фаза)**
Вуглеводні	Етанол, ацетон, хлороформ, тетрахлорид вуглецю	Силікагель, оксид алюмінію
Спирти	Хлороформ, діетиловий етер, діоксан, бензол	Активоване вугілля, силікагель, оксид алюмінію
Феноли	Етанол, діетиловий етер, бензол	Оксид алюмінію, оксид кальцію
Альдегіди і кетони	Етиловий етер, тетрахлорид вуглецю, бензол	Оксид алюмінію, оксид магнію, силікагель, тальк
Естери	Вода (для нижчих кислот), етанол бензол, гептан	Активоване вугілля, оксид алюмінію, силікагель
Аміни, аміди	Діетиловий етер, бензол, тетрахлорид вуглецю	Силікагель, оксид алюмінію
Вуглеводи	Вода, етанол, хлороформ	Активоване вугілля, силікагель

7. Гель-хроматографія.

Гель-хроматографія (або гель-проникаюча, ситова, гель-фільтраційна і т. ін.) – це один з варіантів рідинної хроматографії, у якому розчинена речовина розподіляється між вільним розчинником, що оточує гранули гелю, і розчинником, що перебуває усередині гранул. На відміну від розподільної, у гель-хроматографії рухомою і нерухомою фазами є та сама рідина – розчинник. При цьому та частина рідини, яка протікає уздовж шару твердого носія – зерен гелю, виконує функцію рухомої фази й переносить компоненти поділюваної суміші уздовж стовпчика. Інша частина тієї ж рідини проникає в пори зерен гелю й виконує функцію нерухомої фази. При проходженні через стовпчик з гелем компоненти суміші розділяються на фракції відповідно до їхніх молекулярних мас. Першими вимиваються (елюються) найбільш великі молекули, розміри яких перевищують розміри пор гелю. Вони не в змозі проникнути в пори гранул гелю й залишаються тільки в навколишньому їхньому шарі розчинника (зовнішньому об'ємі). При промиванні стовпчика розчинником ці молекули починають рухатися в першу чергу. Більш дрібні молекули, проникаючи в пори гелю, затримуються в розчиннику, що втримується в цих порах, і рухаються уздовж шару гелю повільніше, ніж великі молекули, не здатні проникнути в пори. Таким чином, гель-хроматографія дозволяє розділити суміш речовин залежно від розмірів і молекулярної маси часток цих речовин. Цей метод поділу досить простий і швидкий.

Метод гель-хроматографії виконується у двох варіантах – колоночній і тонкошаровій. Основний напрямок гель-хроматографії – поділ сумішей ВМС і визначення молекулярних мас *M* білків, полімерів, вуглеводнів і інших речовин з використанням лінійної залежності об'єму виходу речовини від її молекулярної маси.

Принцип гель-хроматографії приведений на Рис. 38.

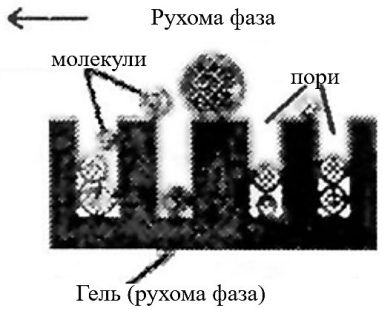


Рис. 38. Принцип гель-хроматографії

Гель-хроматографія використовується для визначення речовин з відносною молекулярною масою більше 2000. У випадку гель-фільтрації розділяють природні високомолекулярні речовини від більш низькомолекулярних сполук і солей. Наприклад, білки можуть бути відділені від амінокислот, від більш низькомолекулярних пептидів. Гель-проникаюча хроматографія використовується для розділення гомологів і

олігомерів. Наприклад, можна розділити жирні кислоти з відносною молекулярною масою між 100 і 350.

8. Іонний обмін і іонообмінна хроматографія.

Іонна хроматографія – це метод високоефективної іонообмінної хроматографії з використанням приладів хроматографів, які дають змогу проводити високоефективні розділення іонів на мікроколонках, заповнених щільно упакованим сорбентом з малим діаметром зерен.

Сорбент для іонного обміну має бути твердою нерозчинною речовиною, що містить у своїй структурі іоногенні групи, здатні до реакції іонного обміну. Речовина, яка сорбується, має знаходитися в розчині і бути в дисоційованому стані. Таким чином, іонообмінні сорбенти являють собою своєрідну групу електролітів, які мають містити у своїй структурі іони, здатні до дисоціації і в той же час бути нерозчинними. Поєднання цих властивостей досягається з'єднанням іонних груп або атомів ковалентними зв'язками, в результаті чого утворюється високомолекулярна сполука просторової або сітчастої структури.

Іонообмінники – тверді, практично нерозчинні у воді і органічних розчинниках речовини, які можна розглядати як сорбенти, що складаються з двох частин – «каркаса» (матриці), котрий не бере участі безпосередньо в реакції іонного обміну, та іоногенних груп, до складу яких входять іони, що здатні обмінюватися на іони, що знаходяться в розчині. Іоніти мають структуру у вигляді каркаса, «зшитого» зазвичай ковалентними зв'язками. Каркас (матриця), обумовлює нерозчинність іоніту в розчинниках і має позитивний або негативний заряд, який скомпенсовано протилежним зарядом рухомих іонів. **Іонообмінники** класифікують за походженням на природні і синтетичні: за складом – на неорганічні і органічні; за знаком заряду іонів, що обмінюються – на катіоніти, аніоніти та амфоліти (останні залежно від умов можуть обмінюватися як катіонами, так і аніонами).

Для здійснення катіонного обміну сорбент має містити у своїй структурі кислотні групи, іон водню яких легко обмінюється на катіон електроліту, що знаходиться в розчині (катіонообмінний сорбент або катіоніт). У разі аніонообмінної сорбції сорбент має містити у своїй структурі групи, що мають властивості основ, тобто гідроксиду; іон цих груп повинен обмінюватися на аніони електроліту, що знаходяться в розчині (аніонообмінний сорбент або аніоніт).

Неорганічні іонообмінні сорбенти. За будовою «каркаса» неорганічні іонообмінники поділяють на два типи: з кристалічною будовою (алюмосилікати, солі гетерополікислот та інші) та аморфні сполуки (гідроксиди багатовалентних металів, їх солі тощо). Вони відрізняються між собою

застійкістю до дії кислот, лугів і комплексоутворювальних органічних реагентів, а також за деякими фізичними властивостями.

У катіонообмінних сорбентах рухомими іонами найчастіше є Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, NH_4^+ та H^+, а в аніонообмінних – іони OH^-. Позитивними властивостями неорганічних іонітів є їх стійкість до високих температур і до дії потужного радіоактивного випромінювання. Проте їх обмінна ємність досить мала і як правило не перевищує 0,3–0,5 ммоль/г.

Як іонообмінні сорбенти можна використовувати речовини, розглянуті для молекулярної хроматографії, оскільки один і той самий твердий сорбент часто виявляє як адсорбційні, так і іонообмінні властивості. Нижче наведено короткі характеристики-сорбентів, що виявляють іонообмінні властивості.

Серед природних мінеральних іонітів найчастіше використовують цеоліти: шабазіт $(Na_2Ca)O\times Al_2O_3\times 4SiO_2\times 6H_2O$, анальцит $Na[AlSi_2O_8]\cdot H_2O$, фозатит $CaMa_2[Al_2Si_5O_{14}]\cdot 6H_20$, стильбіт $1/2CaNa[AlSi_3O_8]\cdot 3H_2O$ та натроліт $Na_2Al_2Si_3O_8\cdot H_2O$; глинисті мінерали: монтморилоніт і каолініт; силікати – серпентиніт, тремоліт тощо. Цеоліти мають тривимірний алюмосилікатний каркас із строго регулярною тетраедричною структурою. У проміжках каркаса перебувають гідратовані позитивні іони лужних і лужноземельних металів, які компенсують заряд каркаса, і молекули води. У адсорбційні порожнини цеолітів сорбуються лише молекули речовин, розмір яких менше ефективного розміру вхідного вікна, від цього і їх друга назва – молекулярні сита. Глинисті породи – найпоширеніші неорганічні сорбенти для очищення води. Вони мають розвинену структуру з мікропорами, що мають різні розміри залежно від виду мінералу.

Крім цеолітів і природних глин перспективними є неорганічні синтетичні іоніти. Серед синтетичних неорганічних іонообмінних сорбентів найширше застосовують силікагелі, штучний алюмосилікат пермутит, оксид алюмінію, а також цирконілфосфат $(ZrO)_m(H_2PO_4)_n$, малорозчинні солі гетерополікислот, фосфати й амфотерні гідроксиди багатовалентних металів (стануму, цирконію, титану, ніобію, вольфраму) та їх суміші. Деякі з них є досить селективними, наприклад цирконілфосфат добре сорбує іони лужних елементів, зокрема радіонукліди цезію. Значну селективність до окремих катіонів виявляють малорозчинні фероціаніди.

Найбільше практичне застосування знайшли синтетичні органічні іоніти – **іонообмінні смоли.** Для синтезу високомолекулярного нерозчинного «каркаса» використовують реакції поліконденсації або полімеризації органічних сполук. Лінійні полімери «зшивають» за допомогою певного реагенту, наприклад дивінілбензолу у випадку лінійних макромолекул полістиролу, і таким чином отримують матрицю із сітчастою структурою. Змінюючи кількість «зшивного» реагенту, можна отримати матриці з різною жорсткістю їх структури. Чим

менш «жорсткою» є матриця, тим більше набухає іоніт при контакті з розчинником, молекули якого проникають усередину іоніту й забезпечують можливість іонного обміну в усьому його об'ємі. Зі зменшенням жорсткості матриці іоніту прискорюється кінетика іонного обміну.

Найбільшого поширення набули смоли: фенолформальдегідні й полістирольні катіоніти, аміноформальдегідні, поліамінові й полістирольні аніоніти. Іонообмінна сорбція визначається характером іоногенних груп, присутніх у сорбенті, і структурою сорбенту. Можливості синтезу органічних іонітів воістину безмежні, а синтезовані іоніти можна наділяти найрізноманітнішими найціннішими властивостями, що мають часом унікальне практичне значення

Більшість цих іонообмінників має матрицю з співполімера стиролу з дивінілбензолом. Цей співполімер легко утворюється і має достатньо високу фізичну і хімічну стійкість в різних умовах.

Більшість органічних іонітів мають гелеву структуру. У них відсутні реальні пори. Доступність всього об'єму їх зерен для обміну іонів забезпечується завдяки їх здатності до набухання у водних розчинах.

Полімер може бути використаний як іонообмінник тільки після введення в матрицю **іоногенних груп**. Як правило, у катіонній хроматографії ці групи є групами сульфонової кислоти; у разі аніонної хроматографії – четвертинних амонієвих основ. Іоногенна група складається з двох іонів. Один з них міцно фіксується за рахунок ковалентного зв'язку і називається **функціональною групою** (фіксованим іоном). Іони протилежного заряду зв'язуються з фіксованим іоном за рахунок електростатичної взаємодії. Вони називаються **протиіонами**. Ці іони і можуть обмінюватися на еквівалентну кількість іонів того ж заряду з розчину.

Перевагами органічних іонітів є гарна здатність поглинати іони і висока хімічна стійкість – стійкість до дії високоіонних, сильнокислих і сильноосновних рухомих фаз, а також більша (ніж у неорганічних) швидкість обміну і велика механічна стійкість. Недоліком їх є те, що полімерна структура здатна по-різному набухати або усаджуватись при вбиранні рухомої фази чи при її втраті.

За ступенем іонізації смоляні іоніти поділяють на сильнокислотні і слабокислотні катіоніти, сильноосновні і слабоосновні аніоніти. Відповідно іонітні смоли мають наступні значення буквених позначень:

- КУ – «катіоніт універсальний» – сильнокислотний сульфокатіоніт;
- КБ – «катіоніт буферний» – слабокислотні карбоксильні катіоніти;
- КФ – «катіоніт фосфіновокислий»;
- АВ – «аніоніт високоосновний» тобто сильноосновний аніоніт;
- АН – «аніоніт низькоосновний», тобто слабоосновний аніоніт.

Цифра, що стоїть після цих букв, є порядковим номером розробленої марки, впровадженої для промислового виробництва. Іноді відзначають вміст агента, що зшиває (місточкоутворювача) в смолі, який характеризує щільність структури і набухання зерна: позначення КУ-2-8 (8 розшифровується так – катіоніт КУ-2, що містить 8 % дивінілбензолу).

9. Застосування хроматографії.

Хроматографія один з найбільш поширених фізико-хімічних методів дослідження у біотехнологічній, харчовій і інших галузях промисловості. З погіршенням екології вимоги до методів контролю продуктів харчування, виробництва лікарських засобів значно зросли і застосування методів хроматографії безперервно розширюється. Хроматографія широко застосовується в лабораторіях і в промисловості для якісного і кількісного аналізу багатокомпонентних систем, контролю виробництва, особливо у зв'язку з автоматизацією багатьох процесів, а також для препаративного (у т. ч. промислового) виділення індивідуальних речовин. За деякими оцінками, нині близько 60 % усіх хімічних аналізів виконується хроматографічними методами. Особливо широко застосовують ці методи в харчовій промисловості і фармацевтичному аналізі для розділення сумішей лікарських речовин. При біотехнологічному контролі хроматографія служить для очистки проб для подальшого аналізу, аналіз сумішей органічних та неорганічних речовин, амінокислот, білків і інших продуктів. Вибору методу аналізу передує вивчення його можливостей та обмежень. У зв'язку з цим можна сформулювати основні вимоги, що пред'являються до кількісного визначення основних забрудників:

- вміст хімічних забрудників в сировині характеризується величинами близько декількох міліграм на 1 кг продукту, тобто, мікрокількостями. В той же час можуть спостерігатися досить великі коливання показників. Таким чином, метод аналізу має бути відтворним, селективним і надійним при визначенні дуже низьких концентрацій;
- метод аналізу має бути пристосований до масового застосування, тобто, бути широко доступним як для оволодіння ним, так і щодо необхідних реактивів, устаткування і приладів, а також за витратами праці;
- метод має бути експресним. Експресність – це висока ефективність, можливість автоматизації і отримання об'єктивної інформації.

Лабораторна робота І

КАТІОНИ І–ІІІ АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

Мета роботи: Засвоїти кислотно-лужну класифікацію катіонів, навчитись визначати якісними реакціями наявність катіонів І–ІІІ аналітичних груп у розчинах солей; формування експериментальних умінь на лабораторних заняттях із аналітичної хімії, що сприятиме поліпшенню професійної підготовки біотехнологів.

Прилади та матеріали:

1. Штатив з набором реактивів: $Na_3[Co(NO_2)_6]$, NaOH, HCl, KI, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, Na_2HPO_4, KSCN, $(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3, NH_4Cl, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, H_2SO_4, $CaCl_2$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $BaCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, $ZnSO_4$, $AlCl_3$, $MnSO_4$, $FeSO_4$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $FeCl_3$, $CuSO_4$, $CoSO_4$, $NiCl_2$.
2. Реактив Несслера.
3. Алізарин.
4. Штатив з пробірками.
5. Тримач пробірок.
6. Лійка.
7. Скляна паличка.
8. Водяна та пісчана баня.
9. Фільтрувальний папір.
10. Спиртівка.
11. Універсальний індикаторний папір.

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Кислотно-лужна класифікація катіонів

Таблиця 16

Номер групи	Катіони	Груповий реактив
1	Na^+, K^+, NH_4^+	Відсутній
2	Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}	HCl (розведена)
3	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	H_2SO_4 (розведена)

1. Загальна характеристика катіонів першої аналітичної групи (натрій-, калій-, амоній- катіони).

Оскільки майже всі сполуки натрій-, калій- і амоній- катіонів розчинні у воді, то загального реактиву, який осаджував би всі катіони першої аналітичної групи, немає. Na^+- і K^+-катіони утворюють хімічні елементи першої групи головної підгрупи періодичної таблиці хімічних елементів Д. І. Менделєєва. Це

s-елементи, типові елементи-метали, атоми яких мають великий радіус і низькі енергетичні характеристики. Тому атоми їх є сильними відновниками, легко утворюють Na^+- і K^+-іони, які мають електронну формулу зовнішнього рівня, тобто зовнішній енергетичний рівень завершений (Na^+-іон) або восьмиелектронний типовий для інертного газу (благородногазовий) (K^+-іон).

Така конфігурація іонів стійка, тому для Na^+- і K^+-катіонів характерні стехіометрична валентність лише I, ступінь окиснення (+1) і заряд іонів (1+).

2. Загальна характеристика катіонів другої аналітичної групи – катіони групи хлоридної кислоти (аргентум(I)-, димеркурій(I)-, плюмбум(II)-катіони).

До другої аналітичної групи належать катіони (Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}), які утворюють хімічні елементи різних груп періодичної таблиці. Це елементи першої (Ag) і другої (Hg) груп побічних підгруп та четвертої групи головної підгрупи (Pb) п'ятого і шостого періодів періодичної таблиці Д. І. Менделєєва, тобто елементи вставних декад (Ag, Hg) і p-елементи (Pb). Це елементи-метали, які мають близькі, невеликі радіуси і великі енергетичні характеристики, близькі за властивостями, слабкі відновники. Вони утворюють катіони з такими електронними формулами:

$_{47}Ag^+ \ldots \underbrace{4s\ \ 4p\ \ 4d^{10}}_{18e}$, $_{80}Hg^{2+} \ldots \underbrace{5s\ \ 5p\ \ 5d^{10}\ 6s^2}_{(18+2)e}$, $_{82}Pb^{2+} \ldots \underbrace{5s\ \ 5p\ \ 5d^{10}\ 6s^2}_{(18+2)e}$

Отже, іони мають зовнішній електронний шар з 18e або (18+2)e у двох зовнішніх електронних шарах. Для них характерні стехіометрична валентність I (Ag^+) і II (Hg і Pb^{2+}), ступінь окиснення (+1) (Ag^+ , Hg) і (+2) (Pb^{2+}) і заряд іонів (1+) (Ag^+) або (2+) (Hg, Pb^{2+}).

3. Загальна характеристика третьої аналітичної групи катіонів – катіони групи сульфатної кислоти (кальцій-, стронцій-, барій-катіони).

Третю аналітичну групу катіонів (Ca^{2+}-, Sr^{2+}- і Ba^{2+}-) утворюють хімічні елементи другої групи головної підгрупи періодичної таблиці Д. І. Менделєєва, тобто лужноземельні метали. Це s-елементи, типові елементи – метали, атоми яких мають відносно великий радіус і низькі енергетичні характеристики, тому сильні відновники, легко утворюють Ca^{2+}-, Sr^{2+}- і Ba^{2+}-катіони, які мають загальну електронну формулу зовнішнього енергетичного рівня ns^2np^6. Як видно, катіони третьої аналітичної групи мають, восьмиелектронний рівень або конфігурацію зовнішнього електронного шару, властиву для інертних газів. Останній стійкий, тому для Ca^{2+}-, Sr^{2+}- і Ba^{2+}-катіонів властиві стехіометрична валентність лише II, ступінь окиснення (+2) і заряд іонів (2+). Катіони Ca^{2+}-, Ba^{2+} – стійкі до відновлення та окиснення у водних розчинах.

Ca^{2+}-, Sr^{2+}- і Ba^{2+}-катіони утворюють елементи найбільш схожі між собою, оскільки для них характерні групова, типова аналогія. В атомах Ca^{2+}-, Ba^{2+}- є вакантні np- і (n-1) d-АО (атомні орбіталі), Відносна

електронегативність елементів Ca-Ba практично однакова, значення стандартних електродних потенціалів теж близькі. Від Ca до Ba хімічна активність атомів елементів до діоксиґену спадає, іонний потенціал і здатність до комплексоутворення зменшуються. Катіони слабко поляризуються, тому утворюють сполуки іонного типу.

II. ПОРЯДОК ТА МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ ЗАВДАНЬ:

ПЕРША АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

1.1. ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ Na^+-КАТІОНА

1. **Калій гексагідроксостибіат(V) – K[Sb(OH)$_6$]** з Na^+-катіоном утворює білий кристалічний осад натрій гексагідроксостибіату (V):

$$Na^+ + [Sb(OH)_6]^- \rightarrow NaSb(OH)_6]\downarrow$$

$$NaCI + K[Sb(OH)_6] \rightarrow Na[Sb(OH)_6]\downarrow + KCl\,.$$

Ця реакція малочутлива.

Умови реакції:

а) достатня концентрація Na^+-катіона;

б) нейтральна або слабколужна реакція середовища (pH ≈ 7);

в) понижена температура (реакцію проводити на холоді);

г) наявність центрів кристалізації (потерти скляною паличкою внутрішні стінки пробірки);

д) відсутність NH_4^+- і Mg^{2+}-катіонів.

Натрій і гексагідроксостибіат(V) розкладається під дією сильних кислот, переходячи в аморфний осад H[Sb(OH)$_6$] – гідроген гексагідроксостибіат(V):

$$Na[Sb(OH)_6] + H^+ \rightarrow H[Sb(OH)_6] + Na^+$$

розчиняється в лугах, а також за нагрівання:

$$Na[Sb(OH)_6] + 2KOH \rightarrow NaK_2SbO_4 + 4H_2O,$$

$$Na[Sb(OH)_6] + 2OH^- \rightarrow Na^+ + SbO_4^{3-} + 4H_2O.$$

<u>Дослід.</u> У пробірку беруть по 2–3 краплі розчину натрій хлориду і по 2–3 краплі розчину калій гексагідроксостибіату(V). Суміш перемішують і витримують кілька хвилин у струмені холодної водопровідної води. Для прискорення реакції в реакційну суміш можна внести центри кристалізації. Спостерігають на стінках пробірок утворення великих кристалів кубічної форми Na[Sb(OH)$_6$].

1.2. ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ K^+-КАТІОНА

Переважна більшість солей калій-катіона розчинні у воді. З нерозчинних солей слід відмітиш такі: $K_3[Co(NO_2)_6]$ – калій гексанітрокобальтат(III),

$KHC_4H_4O_6$ – калій гідрогентартрат, $KClO_4$ – калій тетраоксохлорат(VII), KIO_4 – калій гетраоксоіодат(VII).

1. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ – натрій гексанітрокобальтат(III) з K^+-катіоном утворює жовтий кристалічний осад дикалій натрій і гексанітрокобальтату(III):

$$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow .$$

Умови реакції:

а) достатня концентрація K^+-катіона в розчині;

б) нейтральна або ацетатнокисла реакція розчину;

в) відсутність NH_4^+-, Hg^{2+}-, Sn^{2+}-, Bi^{3+}- і Fe^{3+}-іонів;

г) свіжоприготовлений розчин $Na_3[Co(NO_2)_6]$ оскільки з часом реактив зазнає внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення і жовте забарвлення розчину змінюється на рожеве;

д) внесення центрів кристалізації.

Дослід. В пробірку додають по краплі розчину калій хлориду і до кожної краплі додають по стільки ж крапель розчину $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Утворюється осад $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Якщо осад не випадає, то вносять центри кристалізації шляхом потирання скляною паличкою по стінках пробірки.

1.3. АМОНІЙ-КАТІОН

Значна більшість солей амонію добре розчиняється у воді.

Нерозчинними солями амонію є діамонійнатрій гексанітрокобальтат(III) – $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$, амоній гідрогентартрат – $NH_4HC_4H_4O_6$ і амоній гексахлороплатинат(IV) $(NH_4)_2[PtCl_6]$.

Амонійні солі легко розкладаються з виділенням амоніаку за нагрівання з натрій чи калій гідроксидом. ***Для дослідження використовують амоній хлорид NH_4Cl або амоній карбонат $(NH_4)_2CO_3$***

У водних розчинах іон NH_4^+ – безбарвний.

ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ АМОНІЙ-КАТІОНА

1. Сильні основи – луги (приклад: натрій гідроксид, калій гідроксид) за нагрівання з амоній-катіоном розкладають його з виділенням вільного амоніаку NH_3:

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + NH_3 \cdot H_2O,$$

$$NH_3H_2O \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O,$$

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 \cdot H_2O,$$

$$NH_3 \cdot H_2O \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O.$$

Умови реакції:

а) лужна реакція розчину;

б) нагрівання.

Ця реакція специфічна, тому можна виявляти NH_4^+-катіон у присутності всіх катіонів.

Виявлення амоніаку:

а) за запахом;

б) за допомогою індикаторів (приклад: фенолфталеїн, лакмус);

в) за допомогою концентрованої хлоридної кислоти.

Дослід. До 0,5 $см^3$ водного розчину амоній хлориду додають рівний об'єм розчину натрій (або калій) гідроксиду, суміш перемішують і обережно нагрівають. Амоніак виявляють за запахом або іншим способом.

Для цього до отвору пробірки підносять:

а) червоний лакмусовий папірець або безбарвний фенолфталеїновий папірець, змочений дистильованою водою (не торкатися стінок пробірки!). Забарвлення папірця в синій або малиновий колір вказує на виділення амоніаку;

2. Реактив Несслера ($K_2[HgI_4]$ – дикалій тетрайодомеркурат у суміші з калій гідроксидом) з NH_4^+-катіоном утворює червоно-бурий осад $[Hg_2ONH_2]I$ так званий йодид основи Мілона. Його структурна формула, така:

$$4NH_3 + 2\,[Hg_2ONH_2]I + H_2O \rightarrow 2\,[O\begin{matrix}\diagup Hg \diagdown \\ \diagdown Hg \diagup\end{matrix}NH_2\,]I + 2\,Hg\downarrow + 3NH_4NO_3$$

$$NH_4^+ + 2[HgI_4]^{2+} + 4OH^- \rightarrow [Hg_2ONH_2]I\downarrow + 3H_2O + 7I^-.$$

Йодид основи Мілона має таку велику барвникову силу, що найменші сліди NH_4^+-катіона виявляються за жовтим забарвленням рідини.

Реакція якісна навіть з дистильованою водою.

Умови реакції:

а) лужна реакція розчину;

б) надлишок реактиву Несслера, оскільки осад розчиняється в солях амонію;

в) відсутність Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}-іонів та інших, які утворюють з гідроксид-іонами малорозчинні забарвлені гідроксиди;

г) розчин реактиву Несслера приготований на бідистильованій воді.

Для усунення дії заважаючих катіонів реакцію проводять у присутності в розчині калій натрій тартрату, який з більшістю вказаних катіонів утворює комплексні сполуки.

Дослід. В пробірку вносять краплю розчину амоній хлориду і розчину реактиву Несслера. З'являється осад коричневого (червоно-бурого, жовтого) кольору. Осад руйнується в кислому середовищі.

У присутності Hg^{2+}-, Sb^{3+}- і Sn^{2+}-іонів сам реактив Несслера руйнується, оскільки ці катіони реагують з йодид-іоном.

3. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ – натрій гексанітрокобальтат(III) з NH_4^+-катіоном утворює жовтий кристалічний осад діамоній натрій гексанітрокобальтату(III), схожий на осад $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:

$$2NH_4 + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \rightarrow (NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow.$$

Умови реакції такі ж, як і при відкритті K^+-катіона натрій гексанітрокобальтатом(III).

ДРУГА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

Хлоридна кислота є груповим реактивом на (Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}) **катіони,** тобто їх можна виділити у вигляді осаду хлоридною кислотою з суміші катіонів всіх **аналітичних груп**:

Дія групового реактиву **HCl**:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow,\ Hg + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow,$$
$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2\downarrow.$$

Умови реакцій:

а) розведена хлоридна кислота;

б) стехіометрична кількість речовини HCl;

в) понижена температура.

AgCl аморфний, сирнистий осад білого кольору, при збовтуванні і нагріванні збирається у грудочки (пластівці), під дією світла поступово розкладається і стає фіолетовим, а потім темним.

$PbCl_2$ – білий кристалічний осад, стійкий на повітрі, при охолодженні гарячих розчинів його виділяється у вигляді голок або листочків.

$$AgCl + HCl \rightarrow H[AgCl_2],$$
$$PbCl_2 + HCl \rightarrow H[PbCl_3],$$
$$PbCl_2 + KCl \rightarrow K[PbCl_3].$$

Але при розбавлянні водою комплексні сполуки руйнуються.

2.1. ПЛЮМБУМ(II)-КАТІОН

Добре розчинні солі плюмбум(II)-катіон, які використовують у практиці аналітичної хімії, – це: $Pb(NO_3)_2$ плюмбум(II) нітрат і $Pb(CH_3COO)_2$ плюмбум(II) ацетат.

Інші солі плюмбум(II)-катіона не розчиняються у воді.

Приклад: плюмбум сульфат – $PbSO_4$, плюмбум карбонат – $PbCO_3$, плюмбум хромат $PbCrO_4$, плюмбум дихлорид – $PbCl_2$, плюмбум дийодид PbI_2, триплюмбум дифосфат(V) – $Pb_3(PO_4)_2$, плюмбум дитіоціанат – $Pb(SCN)_2$ тощо.

ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ Pb(II)-КАТІОНА

1. NaOH або KOH з плюмбум(II)-катіоном утворює білий осад $Pb(OH)_2$, плюмбум(II) гідроксиду:

$$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow.$$

Плюмбум(II) гідроксид – амфотерний, розчиняється в NaOH, KOH, HNO_3,CH_3COOH:

$$Pb(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Pb(OH)_3]^{2-},$$

$$Pb(OH)_2 + 2CH_3COOH_3 \rightarrow Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O.$$

2. $NH_3 \cdot H_2O$ з Pb^{2+}-іоном утворює плюмбум(II) гідроксид, який не розчиняється в надлишку реактиву:

$$Pb^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+.$$

3. KI з Pb(II)-катіоном утворює жовтий кристалічний осад PbI_2 – плюмбум (II) йодиду:

$$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2\downarrow.$$

Дослід. До краплі розчину плюмбум(II) нітрату у пробірці додають краплю розчину калій йодиду. Утворюється осад PbI_2. Одержаний осад ділять на дві частини. До однієї частини доливають близько 3–4 $см^3$ води, *2M* розчину ацетатної кислоти і нагрівають до повного розчинення осаду. Безбарвний гарячий розчин PbI_2 різко охолоджують, зануривши пробірку в холодну воду або у струмені водопровідної води. При цьому виділяється осад PbI_2 у вигляді блискучих золотисто-жовтих кристалів.

Це одна з найкрасивіших аналітичних реакцій:

$$PbI_2 + CH_3COOH \rightarrow Pb(CH_3COO)I + HI.$$

Умови досліду:

а) стехіометрична кількість реактиву KI;

б) pH 5;

в) відсутність Fe^{3+}-, Cu^{2+}-, Ag^+-, Hg_2^{2+}-, Hg^{2+}-, Bi^3- катіонів тощо і CrO_4^{2-}-, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- -аніонів тощо.

До другої частини осаду PbI_2, додають надлишок KI. PbI_2 розчиняється, утворюючи розчинну комплексну сполуку:

$$PbI_2 + 2I \rightarrow [PbI_4]^{2-},$$

$[PbI_4]^{2-}$ при розбавлянні розчину водою розкладається.

4. K_2CrO_4 і $K_2Cr_2O_7$ – дикалій хромат(VI) і дикалій дихромат(VI) з Pb^{2+}-іоном утворюють жовтий дрібнокристалічний осад $PbCrO_4$ – плюмбум(II) хромату(VI). При використанні дикалій дихромату(VI) до аналізованою розчину додають кілька крапель розчину натрій ацетату, який гідролізує і зв'язує гідроґен(H^+)-катіони у слабку кислоту:

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow,$$

$$2\,Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 2CH_3COO + HOH \rightarrow 2\,PbCrO_4\downarrow + 2CH_3COOH.$$

$PbCrO_4$ розчиняється в лугах і практично не розчиняється в амоніаку, амоній ацетаті чи тартраті, ацетатній кислоті**,** малорозчинний у нітратній(V) кислоті:

$$Pb\ CrO_4 + 4OH^- \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-} + Cr_4^{2-}.$$

Ця реакція дозволяє відрізнити $PbCrO_4$ від $BaCrO_4$.

Виявленню Pb^{2+}-іона заважають ті іони, які з CrO_4^{2-}- чи $Cr_2O_7^{2-}$-іонами утворюють, осади. Наприклад, Ag^+-, Hg_2^{2+} -, Hg^{2+}-, Ba^{2+}-, Sr^{2+}-іони тощо.

5. H_2SO_4 та сульфати лужних металів з Pb(II)-катіоном утворюють білий кристалічний осад $PbSO_4$, – плюмбум(II) сульфату:

$$Pb^{2+} + SO_4 \rightarrow PbSO_4\downarrow.$$

Умова реакції – розведена сульфатна(VI) кислота.

Дослід. У пробірку беруть по краплі розчину $Pb(NO_3)_2$, додають по краплі водного розчину H_2SO_4 і перемішують. Випадає осад.

6. Na_2HPO_4 з Pb^{2+}-іоном утворює білий осад $Pb_3(PO_4)_2$ – триплюмбум дифосфату(V):

$$3Pb^{2+} + 4HPO_4^{2-} \rightarrow Pb_3(PO_4)_2\downarrow + 2H_2PO_4^-.$$

Осад розчиняється в розведеній нітратній(V) кислоті, в натрій і калій гідроксиді. Реакції заважають Ag^+-, Hg_2^{2+}-, Cu^{2+}-іони тощо.

7. KSCN – калій тіоціанат або NH_4SCN – амоній тіоціанат з Pb(II)-катіоном утворює білий осад:

$$Pb^{2+} + 2SCN^- \rightarrow Pb(SCN)_2\downarrow.$$

Реакції заважають ті катіони, які зв'язують тіоціанат-іон у малорозчинну сполуку або розчинну комплексну сполуку.

8. $(NH_4)_2CO_3$ – амоній карбонат з Pb^{2+}-іоном утворює білий осад диплюмбум дигідроксид карбонату, тобто основну (гідроксидо-) сіль:

$$2Pb^{2+} + 2CO_3^{2-} + HOH \rightarrow Pb_2CO_3(OH)_2\downarrow + CO_3^{2-}.$$

9. Na_2CO_3 з Pb^{2+}-іоном утворює білий осад $PbCO_3$ – плюмбум(II) карбонату:

$$Pb^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow PbCO_3\downarrow.$$

$PbCO_3$ розчиняється в нітратній(V) кислоті.

ТРЕТЯ АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

Подібна електронна будова Ca^{2+}-, Sr^{2+}- і Ba^{2+}-катіонів обумовлює однакове відношення цих катіонів до сульфат(VI)(2^-)-іона. Тому груповим реактивом є розведена сульфатна(VI) кислота.

1. Дія групового реактиву H_2SO_4.

Розведена сульфатна(VI) кислота та водні розчини розчинних солей її з Ca^{2+}, Sr^{2+}- і Ba^{2+}-катіонами утворюють малорозчинні у воді і в розведених кислотах білі кристалічні осади сульфатів. Всі осади дуже дрібні. Але при осадженні з гарячих розчинів утворюються більш крупнозернисті осади:

$$M^{2+} + SO_4^2 \rightarrow MSO_4\downarrow,$$

де M^{2+} - Ca^{2+}-, Sr^{2+}- і Ba^{2+}-катіони.

Умови реакцій:

а) розведена сульфатна(VI) кислота (осад $CaSO_4$ утворюється лише з концентрованих розчинів);

б) достатня концентрація Ca^{2+}-, Sr^{2+}- і Ba^{2+}-іонів;

в) осадження ведуть за нагрівання, оскільки з підвищенням температури розчинність сульфатів дещо зменшується (приклад: $CaSO_4$) або утворюються крупніші кристали (приклад: $BaSO_4$) і повніше осадження проходить при стоянні реакційної суміші протягом 15–20 хв.

За кімнатної температури швидкість утворення осадів сповільнюється.

Дослід. У дві пробірки вносять по краплі розчинів солей: у першу – кальцій дихлориду, у другу – барій дихлориду, додають у кожну з них по краплі розчину сульфатної(VI) кислоти, перемішують і нагрівають на водяній бані. При цьому утворюються осади сульфатів Ca^{2+}- і Ba^{2+}-катіонів.

Після охолодження пробірки з осадом кальцій сульфату до неї додають кілька крапель ацетону або етанолу (етилового спирту). При цьому збільшується маса речовини осаду $CaSO_4$.

3.1. КАЛЬЦІЙ-КАТІОН

Кальцій-катіон утворює такі нерозчинні солі: CaC_2O_4 – кальцій оксалат, $CaCO_3$ – кальцій карбонат, $Ca_3(PO_4)_2$ – трикальцій дифосфат(V), $CaHPO_4$ – кальцій гідроґенфосфат, CaF_2 – кальцій дифлуорид, $CaSiO_3$ – кальцій силікат, $CaNH_4K[Fe(CN)_6]$ – амоній калій кальцій гексаціаноферат(II).

Розчинні солі Кальцію: кальцій дихлорид – $CaCl_2$, кальцій динітрат – $Ca(NO_3)_2$, кальцій діацетат $Ca(CH_3COO)_2$.

Для вивчення властивостей Ca^{2+}-катіона користуються водним розчином кальцій дихлориду $CaCl_2$ або кальцій динітрату $Ca(NO_3)_2$.

ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ Ca^{2+}-КАТІОНА

1. $K_4[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат (II) у присутності амонійних солей з Ca^{2+}-іоном утворює кристалічний осад білого кольору, склад якого залежить від умов:

а) $Ca^{2+} + K^+ + NH_3H_2O + [Fe(CN)_3]^4 \rightarrow CaNH_4K[Fe(CN)_6] + OH^-$;

б) $Ca^{2+} + 2NH + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow (NH_4)_2 Ca[Fe(CN)_6]$;

в) $Ca^{2+} + 2K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow K_2 Ca[Fe(CN)_6]$;

г) $2Ca^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Ca_2[Fe(CN)_6]$.

Дослід. У пробірку беруть 2 краплі розчину $CaCl_2$, додають 2 краплі водного розчину амоніаку, 3 краплі розчину NH_4Cl, суміш перемішують і нагрівають до кипіння, а потім додають 4–6 крапель насиченого на холоді

розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. При цьому випадає білий осад. Перевіряють розчинність осаду в HCl, HNO_3, і CH_3COOH. Осад не розчиняється в CH_3COOH.

2. K_2CrO_4 – дикалій хромат(VI) з Ca^{2+}-іоном утворює жовтий осад $CaCrO_4\ 2H_2O$:

$$Ca^{2+} + CO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaCrO_4 \cdot 2H_2O.$$

Умови реакції:

а) концентрований розчин солі Кальцію;

б) додавання надлишку етанолу (етилового спирту);

в) відсутність Sr^{2+}- і Ba^{2+}-катіонів.

3.2. БАРІЙ-КАТІОН

Барій-катіон утворює такі розчинні солі: барій дихлорид – $BaCl_2$, барій діацетат $Ba(CH_3COO)_2$, барій динітрат $Ba(NO_3)_2$ та барій гідроґенкарбонат – $Ba(HCO_3)_2$.

Нерозчинні: барій сульфат – $BaSO_4$, барій карбонат $BaCO_3$, барій оксалат – BaC_2O_4, барій гідроґенфосфат – $BaHPO_4$, барій триоксосульфат(IV) $BaSO_3$, барій силікат $BaSiO_3$, барій дифлуорид – BaF_2, барій гексаціаноферат(II) $Ba_2[Fe(CN)_6$, барій хромат(VI) – $BaCrO_4$, трибарій дифосфат(V) – $Ba_3(PO_4)_2$.

Для вивчення властивостей Ba^{2+}-катіона використовують розчини барій дихлориду – $BaCl_2$, і барій динітрату – $Ba(NO_3)_2$.

Специфічних і особливо характерних реакцій на Ba^{2+}-катіон немає.

Із загальноаналітичних реакцій найбільш характерною є взаємодія Ba^{2+}-катіона з $K_2Cr_2O_7$ з утворенням жовтого осаду, нерозчинного в CH_3COOH. Цією реакцією можна відкривати Ba^{2+}-катіон у розчині у присутності Ca^{2+}- і Sr^{2+}-катіонів.

ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ Ba^{2+}-КАТІОНА

1. $K_2Cr_2O_7$ – дикалій дихромат(VI) з Ba^{2+}-катіоном утворює жовтий осад барій хромату(VI):

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + HOH \leftrightarrow 2Ba\ CrO_4\downarrow + 2H^+ \text{ або}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + HOH \leftrightarrow 2\ CrO_4^{2-} + 2H^+,$$

$$2Ba^{2+} + 2CrO_4^{2-} \rightarrow 2BaCrO_4\downarrow.$$

У водному розчині гептаоксодихромат (2-)-іон гідролізує з утворенням хромат(VI)(2-)-іона, який зв'язується Ba^{2+} -катіоном в осад. Величина $ДР_{BaCrO4}$ швидше досягається, ніж $ДР_{BaCr2O7}$

Продуктом гідролізу $Cr_2O_7^{2-}$-іона с гідроґен(1+)-іон, який створює кислу реакцію розчину. Для усунення заважаючої дії H^+-іона додають натрій ацетат – CH_3COONa:

$$CH_3COO + H^+ \rightarrow CH_3COOH.$$

У присутності ацетатної кислоти барій хромат(VI) не розчиняється.

Дослід. У пробірку вносять краплю водного розчину $BaCl_2$ чи $Ba(NO_3)_2$, краплю розчину $K_2Cr_2O_7$, 3–4 краплі розчину CH_3COONa і нагрівають на водяній бані. При цьому утворюється жовтий осад $BaCrO_4$.

Умови реакції:

а) присутність натрій ацетату в розчині;

б) нагрівання реакційної суміші.

У присутності ацетатного буферного розчину, який при цьому утворюється, Ca^{2+}- і Sr^{2+}-катіони не заважають відкривати Ba^{2+}-катіон.

2. $K_4[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат(II) у присутності амоній хлориду NH_4Cl з Ba^{2+}-катіоном утворює білий осад:

$$Ba^{2+} + NH_4^+ + K^- + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow BaNH_4K[Fe(CN)_6]\downarrow .$$

Перевіряють розчинність осаду у HCl, HNO_3, і CH_3COOH.

Експериментальні дані у записують у Таблицю 17.

Таблиця 17

Що аналізують	**Яким реактивом діють або яку операцію виконують**	**Що спостерігають (властивості аналітичної форми – продукту реакції)**	**Рівняння хімічної реакці**	**Умови, ознаки, тип реакції**	**Заважаючі іони**
K^+	$Na_3\left[Co(NO_2)_6\right]$	Жовтий осад	$2K^+ + Na^+ + \left[Co(NO_2)_6\right]^{3-} \rightarrow K_2Na\left[Co(NO_2)_6\right]\downarrow$	pH≈ 7	NH_4^+-, Hg^{2+}-, Sn^{2+}-, Bi^{3+}- і Fe^{3+}-

Питання для самоконтролю:

1. Записати реакції визначення катіонів I аналітичної групи.
2. Охарактеризувати реакції визначення катіонів II аналітичної групи.
3. Записати реакції визначення катіонів III аналітичної групи.
4. Назвати реакції кислотно-лужної класифікації катіонів I–III аналітичних груп.
5. Не використовуючи ніяких реактивів, запропонуйте варіант виявлення купрум (II)-катіона у розчині. Напишіть рівняння хімічної реакцій.
6. Поясніть, як якісно виявити плюмбум(II)-катіон.
7. Яке використання в медицині мають Na^+-, K^+- NH_4^+-катіони.
8. Поясніть, як можна виявити Na^+-, K^+- NH_4^+-іони при спільній присутності їх. Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.
9. Запропонуйте реактив для визначення амоній-іона у воді. Напишіть рівняння хімічної реакції виявлення амоній-іона у воді.
10. Стан Na^+- і K^+-катіонів у організмі людини, шляхи надходження їх у навколишнє середовище і в організм людини.

Лабораторна робота ІІ

КАТІОНИ IV–VI АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

Мета роботи: засвоїти кислотно-лужну класифікацію катіонів, навчитись визначати якісними реакціями наявність катіонів IV–VI у розчинах солей; навчитись проводити хімічні досліди, що сприяють розвитку спостережливості, зосередженості, точності для професійної підготовки біотехнологів.

Перелік обладнання та реактиви:

1. Штатив з набором реактивів: NaOH, HCl, KI, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, Na_2HPO_4, KSCN, $(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3, NH_4Cl, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, H_2SO_4, $CaCl_2$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $BaCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, $ZnSO_4$, $AlCl_3$, $MnSO_4$, $FeSO_4$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $FeCl_3$, $CuSO_4$, $CoSO_4$, $NiCl_2$.
2. Алізарин.
3. Штатив з пробірками.
4. Тримач пробірок.
5. Лійка.
6. Скляна паличка.
7. Водяна та пісчана баня.
8. Фільтрувальний папір.
9. Спиртівка.
10. Універсальний індикаторний папір.

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Кислотно-лужна класифікація катіонів

Таблиця 18

Номер групи	Катіони	Груповий реактив
1	Na^+, K^+, NH_4^+	Відсутній
2	Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}	HCl (розведена)
3	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	H_2SO_4 (розведена)
4	Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, As^{3+}, As(V), Sn^{2+}, Sn (VI)	KOH або NaOH (надлишок)
5	Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb (V)	KOH або NaOH
6	Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}	$NH_3 \cdot H_2O$ (надлишок)

Загальна характеристика четвертої аналітичної групи катіонів – катіони амфотерних гідроксидів (хром(III)-, алюміній(III)-, цинк(II)-, станум(II)-, станум(IV)-, арсен(III)-, арсен(V)-катіони).

Четверту аналітичну групу катіонів (хром(III), алюміній, цинк, станум(II), станум(IV), арсен(III), арсен(V)) утворюють хімічні елементи різних груп і підгруп періодичної таблиці. Це елементи другої (Zn) і шостої (Cr) груп побічних підгруп та головних підгруп третьої (Al), четвертої (Sn) і п'ятої (As) груп періодичної таблиці Д. І. Менделєєва, тобто елементи перехідних металів (вставних декад – Cr, Zn) і p-елементи малих (Al) та великих (Sn, As) періодів. Атоми p- і d-елементів, які утворюють катіони четвертої аналітичної групи, мають порівняно невеликі і близькі радіуси та низькі енергетичні характеристики, тому є відновниками і утворюють катіони з такими електронними формулами:

$$_{13}Al^{3+}[_{10}Ne];\ _{24}Cr\ [_{18}\ Al]3d^{3};$$

$$_{33}As(V)[_{18}Ar]3d^{10};\ _{33}As^{3+}\ [_{18}Ar]4s^{2}\,3d^{10}.$$

Загальна характеристика п`ятої аналітичної групи катіонів – група катіонів гідроксидів, нерозчинних у лугах (магній-, стибій(III)-, стибій(V)-, бісмут(III)-, манган(II)-, ферум(II), ферум(III)-катіони).

П'яту аналітичну групу катіонів (магній, стибій(III), стибій(V), бісмут(III), манган(II), ферум(II), ферум(III)) утворюють хімічні елементи головних (другої – Mg^{2+} п'ятої – Sb^{3+}, Sb^{5+}, Bi^{3+}) та побічних (сьомої – Mn^{2+}, восьмої -Fe^{2+}, Fe^{3+}) підгруп періодичної таблиці хімічних елементів, тобто s- (Mg^{2+}), p- (Sb^{3+}, Sb^{5+}, Bi^{3+}) і d- (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}) елементи.

Катіони п'ятої аналітичної групи утворюють атоми металічних (Mg, Mn, Fe) і амфотерних елементів (Sb) та елементів, у яких переважають металічні властивості (Bi). Електронні конфігурації катіонів:

$$_{12}Mg^{2+}\,[_{10}Ne];\ _{51}Sb^{3+}\ [_{36}Kr]\ 5s^{2}\ 4d^{10};\ _{51}Sb^{5+}\ [_{36}Kr]\ 4d^{10};$$

$$_{83}Bi^{3+}[_{54}Xe]\ 6s^{2}\ 4f^{14}\ 5d^{10};\ _{25}Mn^{2+}\ [_{18}Ar]\ 3d^{5};\ _{26}Fe^{2+}\ [_{18}Ar]\ 3d^{6};\ _{26}Fe^{3+}\ [_{18}Ar]\ 3d^{5}.$$

Отже, катіони п'ятої аналітичної групи мають завершений (благородногазовий) зовнішній електронний рівень (Mg^{2+}) або 18e (Sb^{5+}) чи (18 + 2)e у двох зовнішніх і передзовнішніх електронних рівнях (Sb^{3+}, Bi^{3+}), або 3d-підрівень забудований на половину (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3}+). Тому для них властиві змінні стехіометрична валентність, ступінь окиснення і заряд іонів, за винятком Mg^{2+}-катіона; реакції окиснення-відновлення; забарвлення їх іонів і сполук; здатність утворювати координаційні сполуки та інші парамагнітні сполуки.

Загальна характеристика шостої аналітичної групи катіонів – група катіонів гідроксидів, що розчиняються в надлишку амоніаку (купрум(II)-, кадмій(II)-, меркурій(II)-, кобальт(II)-, нікол(II)-катіони).

Катіони шостої аналітичної групи (Cu^{2+}-, Cd^{2+} -, Hg^{2+} -, Co^{2+}- і Ni^{2+}-іони) утворюють хімічні елементи побічних підгруп періодичної таблиці хімічних елементів, металічні, вставних декад, перехідні. Електронні конфігурації катіонів:

$_{29}Cu^{2+}$ [$_{18}$ Ar] $3d^9$; $_{48}$ Cd^{2+} [$_{36}$Kr] $4d^{10}$; $_{80}Hg^{2+}$ [$_{54}$Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$;

$_{27}Co^{2+}$ [$_{18}$Ar] $3d^7$; $_{28}Ni^{2+}$ [$_{18}$Ar] $3d^8$.

Як видно, катіони шостої аналітичної групи мають забудований (Cd^{2+}, Hg^{2+}) або близький до забудови (n-1)d-підрівень (Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}). Тому Cu^{2+}-, Co^{2+}- і Ni^{2+}-катіони забарвлені, схильні проявляти різні ступені окиснення. Але у водних розчинах Cu^{2+}-, Co^{2+}- і Hi^{2+}-катіонам властивий найстійкіший заряд (2+) і стехіометрична валентність II.

Катіони шостої аналітичної групи мають вільні АО, тому при взаємодії з речовинами, особливо нітрогеновмісними, донорами пар електронів, вони утворюють ковалентні зв'язки за донорно-акцепторпим механізмом, чим обумовлена багатоманітність координаційних сполук за участю цих катіонів. Зокрема, при взаємодії катіонів шостої аналітичної групи з амоній гідроксидом всі катіони цієї групи утворюють розчинні комплекси, тому амоній гідроксид є груповим реактивом на катіони шостої аналітичної групи за кислотно-лужною класифікацією.

У реакціях комплексоутворення катіони шостої аналітичної групи виступають у якості центрального атома (приклад: $[CuCl_4]^{2-}$, $[Cu(OH)_4]^{2-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[CoCl_2]^{2-}$ тощо і утворюють координаційні сполуки неорганічними і органічними лігандами (H_2Dm – димегилгліоксим, дитизон – H_2Dz, тартратна кислота, цитрана кислота, етилендіамін тощо).

II. ПОРЯДОК ТА МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ ЗАВДАНЬ:

ЧЕТВЕРТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

Дія групового реактиву NaOH або KOH

Натрій гідроксид – NaOH або калій гідроксид – KOH з катіонами четвертої аналітичної групи утворюють аморфні осади гідроксидів, за винятком сполук As (III) і As (V):

$$Zn^{2+} + 2\ OH^- = Zn(OH)_2\downarrow, \text{ білий}$$

$$Al^{3+} + 3\ OH^- = Al(OH)_3\downarrow, \text{ білий}$$

$$Sn^{2+} + 2\ OH^- = Sn(OH)_2\downarrow, \text{ білий}$$

$$Cr^{3+} + 3\ OH^- = Cr(OH)_3\downarrow, \text{ сіро-зелений (або сіро-фіолетовий),}$$

які є амфотерними і тому розчиняються у надлишку NaOH:

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2\ NaOH = Na_2[Zn(OH)_4],$$

$$Al(OH)_3\downarrow + NaOH = Na[Al(OH)_4],$$

$$Sn(OH)_2\downarrow + 2\ NaOH = Na_2[Sn(OH)_4],$$

$$Cr(OH)_3\downarrow + NaOH = Na[Cr(OH)_4],$$

з утворенням безбарвних розчинів, хром (III) дає зелений розчин.

Дослід. У чотири чисті пробірки взяти по 2–3 краплі розчинів солей алюмінію, цинку, стануму та хрому(III) і додавати у кожну поступово по краплях 2М розчин NaOH, спостерігати утворення осадів. Відібрати частину кожного з цих осадів у інші чотири чисті пробірки, додавати надлишок розчину NaOH і спостерігати розчинення їх у надлишку реагенту. Останні пробірки залишити для подальших дослідів.

Основною умовою реакції групового реактиву з Cr^{3+}-, Al^{3+}-, Zn^{2}-іонами є додавання еквівалентної кількості речовини лугу. У сильнолужному середовищі всі катіони четвертої аналітичної групи утворюють розчинні гідроксокомплекси: $[Cr(OH)_6]^{3-}$ $[A1(OH)_6]^{3-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, які при дії кислоти на них руйнуються.

1.4.1. ХРОМ(III)-КАТІОН

Солі хром (III)-катіона у розчинах мають зелене або синьо-фіолетове забарвлення, яке залежить від наявності в цих розчинах комплексних іонів різного складу, приклад: $[Cr(OH_2)_5Cl]^{2+}$ – світло-зелений, $[Cr(OH_2)_4Cl_2]^{+}$ – темно-зелений, $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ – фіолетовий, добре розчиняються у воді і добре гідролізують.

Серед нерозчинних солей хром (III)-катіона необхідно відмітити $CrPO_4$ – хром(III) фосфат(V), $CrCl_3$ – хром(III) хлорид безводний, $Cr_2(SO_4)_3$ – дихром трисульфат(VI) безводний.

Хром(III)-катіон має відновні властивості і, окиснюючись до хрому(VI), утворює тетраоксохромати(VI) – хромати(VI) і гептаоксодихромати(VI) – дихромати(VI), сполуки жовтого і оранжевого кольорів. З нерозчинних хроматів(VI) слід вказати такі: Ag_2CrO_4, Hg_2CrO_4, $PbCrO_4$, $SrCrO_4$, $BaCrO_4$, $HgCrO_4$.

Більшість дихроматів(VI) розчиняються у воді. Важко розчиняється $Ag_2Cr_2O_7$ – діарґентум дихромат(VI).

Для хрому(VI) характерною є властивість утворювати пероксохроматні(VI) кислоти та їх солі, забарвлені в синій колір.

Приклад: дигідроген тетраоксопероксохроматна(VI) кислота $H_2Cr(O_2)O_4$ у лужному або кислому середовищі веде себе так:

$$H_2CrO_6 + 2NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O,$$

$$4H_2CrO_6 + 6H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 7O_2\uparrow + 10H_2O.$$

ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ ХРОМ(III)-КАТІОНА

1. Гідроліз $[Cr(OH)_6]^{3-}$ – гексагідроксохромату(III) при кип'ятінні:

$$[Cr(OH)_6]^{3-} \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3OH^{-}.$$

Дослід. До 5 крапель розчину солі хром(III)-катіона у пробірці додають краплями 2М розчину NaOH або KOH до повного розчинення утвореного сіро-зеленого осаду хром(III) гідроксиду. Одержаний розчин розбавляють дистильованою водою до об'єму 3–5 $см^3$ і кип'ятять до появи осаду. При

розбавлянні і кип'ятінні гексагідроксохромат(III) перетворюється у хром(III) гідроксид, який випадає в осад. Останнє підтверджує, що гідроґен триоксохромат(III) H_3CrO_3 має слабкі кислотні властивості, тому гідроліз проходить майже повністю.

2. $(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3, K_2CO_3 та розмішаний у воді $BaCO_3$ осаджують хром(III), алюміній, станум(II) і станум(IV) у вигляді гідроксидів, а Zn^{2+}-іон у вигляді основної (гідроксидо-) солі. As(III)- і As(V)-катіон не утворюють осади:

$$2Cr^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3HOH \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow,$$

$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3HOH \rightarrow 2A1(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow,$$

$$2Zn^{4+} + 2CO_3^{2-} + HOH \rightarrow Zn_2CO_3(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow.$$

3. Na_2HPO_4 – динатрій гідрогенфосфат з Cr(III)-катіоном утворює зеленуватий аморфний осад хром(III) фосфату(V), який легко розчиняється в мінеральних кислотах і холодній CH_3COOH:

$$Cr^{3+} + 2HPO_4^{2-} \rightarrow CrPO_4\downarrow + H_2PO_4^-.$$

При кип'ятінні хром (III) ацетату знову випадає осад хром(III) фосфату.

1.4.2. АЛЮМІНІЙ (III)-КАТІОН

Більшість солей алюміній-катіона добре розчиняється у воді, гідролізу є і має кислу реакцію. З нерозчинних солей алюміній-катіона слід назвати $A1PO_4$ – алюміній фосфат(V) і $AlAsO_4$ – алюміній арсенат(V).

ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ АЛЮМІНІЙ(III)-КАТІОНА

1. Алізарин (H_2Alis, 1,2-діоксіантрахінон), $C_{12}H_6(CO)_2(OH)_2$ з алюміній-катіоном утворює червоний «алюмінієвий лак», який не розчиняється в ацетатній кислоті:

$$A1^{3+} + H_2Alis + 3OH \rightarrow Al(OH)_2(HAlis) + H_2O.$$

Дослід. До 5 крапель розчину солі Алюмінію добавляють розчину NaOH до лужної реакції і 2–3 краплі спиртового розчину алізарину (w(%)(алізарину) = 0,1). При цьому розчин забарвлюється у фіолетовий колір. До цього розчину додають краплями 2М розчину ацетатної кислоти до зникнення фіолетового забарвлення. Випадає осад червоного кольору або розчин забарвлюється в червоний колір.

Червоний колір лаку маскує фіолетовий колір алізарин-іона.

Умови реакції:

а) свіжоприготовлений розчин алізарину;

б) свіжоосаджений алюміній гідроксид;

в) слабкокисла, ацетатнокисла реакція розчину.

г) відсутність Cr^{3+}-, Zn^{2+}-, Sn^{2+}-, Sn(IV)-, Fe^{3+}-, Ca^{2+}-, Sr^{2+}-, Ba^{2+}-, Sb^{3+}-, Bi^{3+}-, Cu^{2+}-, Cd^{2+}-, Ni^{2+}-, Mn^{2+}-, Mg^{2+}-, As^{3+}- і Hg^{2+}- іонів.

1.4.3. ЦИНК (II)-КАТІОН

Солі цинк(II)-катіона безбарвні. Більшість з них розчиняються у воді. Нерозчинні солі цинк(II)-катіоиа ZnS цинк сульфід, $ZnCO_3$ – цинк карбонат, $Zn_3(PO_4)_2$ – трицинк дифосфат(V), $Zn_3[Fe(CN)_6]$ – цинк(II) гексаціаноферат(III), $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ – дикалій трицинк(II) бісгексаціаноферат(II), $ZnCO_4$ – цинк хромат(VI).

Для вивчення властивостей цинк(II)-катіона використовують водні розчини $ZnCl_2$ – цинк дихлориду, $ZnSO_4$ – цинк сульфату або $Zn(NO_3)_2$ – цинк динітрату.

ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ ЦИНК (II)-КАТІОНА

Із загальноаналітичних реакцій найхарактернішими, але не специфічними реакціями цинк(II)-катіона є такі:

1. $K_4[Fe(CN)_6]$ з Zn^{2+}-катіоном утворює білий осад, який не розчиняється в розведених кислотах, але розчиняється в лугах:

$$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow.$$

Дослід. До 3–4 крапель розчину солі цинк-катіона додають стільки ж крапель розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Утворюється осад $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Перевіряють відношення осаду до розведених кислот, лугів і амоній гідроксиду.

Реакції заважають Ag^+, Ca^{2+}-, Cu^{2+}-, Fe^{3+}-іони та ін.

2. $K_3[Fe(CN)_6]$ з Zn^{2+}-катіоном утворює осад коричнево-жовтого кольору, який розчиняється в лугах:

$$3Zn^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow.$$

3. Na_2CO_3 або K_2CO_3, з Zn^{2+}-іоном утворюють білі осади основних (гідроксидо-) солей (дицинк дигідроксид карбонат):

$$2Zn^{2+} + 2CO_3^{2-} + HOH \rightarrow Zn_2CO_3(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow.$$

Склад осаду залежить від температури і концентрації розчину.

4. $(NH_4)_2CO_3$ – амоній карбонат з Zn^{2+}-катіоном теж дає основну (гідроксидо-) сіль, але вона розчиняється в надлишку реактиву з утворенням координаційної сполуки:

$$2Zn^{2+} + 2CO_3^{2-} + HOH \rightarrow Zn_2CO_3(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow,$$

$$Zn_2CO_3(OH)_2 + 4(NH_4)_2CO \rightarrow 2[Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 3H_2O + 5CO_2\uparrow.$$

Амонійні солі перешкоджають утворенню осаду.

5. Na_2HPO_4 з Zn^{2+}-катіоном осаджує драглистий трицинк дифосфату, який переходить у кристалічну форму:

$$3Zn^{2+} + 4HPO_4^{2-} \rightarrow Zn_3(PO_4)_2\downarrow + 2H_2PO_4^-.$$

П'ЯТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

Якщо на суміш катіонів п'ятої аналітичної групи (Mg^{2+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Bi^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}) подіяти натрій чи калій гідроксидом, то утворюються

гідроксиди, які не розчиняються у воді і надлишку гідроксиду. Тому натрій гідроксид або калій гідроксид є груповим реактивом на катіони п'ятої аналітичної групи.

Загальні реакції катіонів п'ятої аналітичної групи

1. Груповий реактив (NaOH, KOH) з катіонами п'ятої аналітичної групи утворює гідроксиди:

$$Mg^{2+} + 2OH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow,$$
$$Sb^{3+} + 3OH \rightarrow Sb(OH)_3\downarrow,$$
$$Sb^{5+} + 5OH^- + H_2O \rightarrow H[Sb(OH)_6]\downarrow,$$
$$Bi^{3+} + 3OH^- \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow,$$
$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow,$$
$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow,$$
$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow.$$

Гідроксиди катіонів п'ятої аналітичної групи білого ($Mg(OH)_2$, $Sb(OH)_3$, $H[Sb(OH)_6]$, $Bi(OH)_3$, $Mn(OH)_2$), злегка зеленуватого ($Fe(OH)_2$) або бурочервоного ($Fe(OH)_3$) кольору. Ферум(II) гідроксид нестійкий на повітрі і під впливом діоксиґену повітря змінює своє забарвлення, окиснюючись до бурого ферум(III) гідроксиду:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow.$$

Всі гідроксиди розчиняються в мінеральних кислотах (HNO_3, H_2SO_4 тощо) та розведеній або концентрованій хлоридній кислоті. Свіжоодержаний $Sb(OH)_3$ відносно добре розчиняється в сильних основах (NaOH, KOH) завдяки комплексоутворенню. $H[Sb(OH)_6]$ розчиняється лише в концентрованих лугах і хлоридній кислоті.

1.5.1. МАҐНІЙ-КАТІОН

Маґній-катіон і його солі безбарвні, більшість з них добре розчиняються у воді. Нерозчинні солі магній-катіона $Mg_3(PO_4)$, тримаґній дифосфат(V), $Mg_3(AsO_4)_2$ – тримаґній діарсенат(V), $MgCO_3$ – маґній карбонат, $Mg(H_2SbO_4)$ – магній дигідроґенстибат(V), $Mg_2[Fe(CN)_6]$ – магній гексаціаноферат(II), $Mg(Oxin)_2$ – маґній оксихінолят.

ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ МАҐНІЙ-КАТІОНА

Загальнодоступні специфічні реакції маґній-катіона відсутні. Тому використовують загальноаналітичні реакції, які є найбільш характерними для нього. Це взаємодія з:

1) NaOH або KOH; 2) NH_3H_2O; 3) Na_2CO_3 або K_2CO_3; 4) Na_2HPO_4; 5) 8-Оксихіноліном у присутності амоніачного буферного розчину.

1. Утворення амоній магній фосфату(V):

$Mg^{2+}\ HPO_4^{2-} + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O$

Дослід. До 2 крапель розчину солі магнію додають 2 краплі *2M* розчину хлоридної кислоти, краплю розчину Na_2HPO_4 і при перемішуванні додають краплями *2M* розчин NH_4OH до появи чіткого запаху амоніаку (pH = 9), випадає білий кристалічний осад, який розчиняється в кислотах.

1.5.2. МАНҐАН(II)-КАТІОН

Солі манґану(II) у кристалічному стані і в концентрованих водних розчинах мають блідо-рожевий колір, більшість з них добре розчинні у воді. Нерозчинні солі манган(II)-катіона такі: $Mn_3(PO_4)_2$ – триманґан дифосфат(V), MnS – манган(II) сульфід і $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ – манган(II) гексаціаноферат(III).

Манган(II)-катіон безбарвний. ***Для вивчення аналітичних властивостей манган(II)-катіона користуються розчинами манган(II) нітрату(V) – $Mn(NO_3)_2$ або манган(II) сульфату(VI) – $MnSO_4$.***

1. ***Сильні окисники*** (***вісмутат натрію***, діоксид плюмбуму, персульфат амонію) у сильнокислому середовищі окиснюють Mn^{2+} до MnO_4^- і розчин набуває червоно-фіолетового (малинового) забарвлення:

$$2\ Mn^{2+} + 5\ NaBiO_3 + 14H^+ \rightarrow 2\ MnO_4^- + 5\ Bi^{3+} + 5\ Na^+ + 7\ H_2O,$$

$$2\ Mn^{2+} + 5\ PbO_2 + 4\ H^+ \rightarrow 2\ MnO_4^- + 5\ Pb^{2+} + 2\ H_2O,$$

$$2\ Mn^{2+} + 5\ S_2O_8^{2-} + 8\ H_2O \rightarrow 2\ MnO_4^- + 10\ SO_4^{2-} + 16\ H^+.$$

Надлишок Mn^{2+} заважає реакції, тому що він відновлює MnO_4^- до MnO_2. Потрібно виконувати реакцію так, щоб надлишку Mn^{2+} не було.

Дослід. У чисту пробірку взяти не більше однієї краплі 0,5 н розчину солі мангану(II) додати 3–4 краплі 6 н HNO_3, перемішати і вилити. Те, що залишилось на стінках пробірки, змити у пробірку 6 н розчином HNO_3 (не торкатися піпеткою стінок пробірки!). Додати ***невелику*** кількість коричневого порошку $NaBiO_3$, перемішати і зачекати, поки надлишок $NaBiO_3$ осяде на дно. Розчин повинен набути червоно-фіолетового або малинового забарвлення. Якщо малинове забарвлення швидко зникає, а у розчині і на стінках з'являється коричнева муть, це означає, що концентрація Mn^{2+} усе ще занадто велика. Інші катіони не заважають цій реакції.

1.5.3. ФЕРУМ(II)-КАТІОН

Солі ферум(II)-катіона більш-менш стійкі лише у твердому стані, будучи сильними відновниками у водних розчинах швидко окиснюються.

Більшість солей ферум(II)-катіона розчинні у воді. Нерозчинними є: $Fe_3(PO_4)_2$ – триферум дифосфат(V), $FeCO_3$ – ферум(II) карбонат, FeS – ферум(II) сульфід та деякі основні (гідроксидо-) солі.

Для ферум(II)-катіона характерним є утворення подвійних солей (приклад: сіль Мора, або подвійна сіль $(NH_4)_2SO_4FeSO_4{\cdot}6H_2O$) та координаційних сполук (приклад: $K[Fe(CN)_6]$ тощо).

ХАРАКТЕРНІ І СПЕЦИФІЧНІ РЕАКЦІЇ ФЕРУМ(II)-КАТІОНА

Міцні розчини солей ферум (2+)-іона забарвлені у блідо-зелений колір, розбавлені розчини безбарвні.

Із загальноаналітичних реакцій характерними є реакції комплексоутворення та специфічні реакції окиснення ферум(II)-катіона.

1. $K_3[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат(III) з ферум (2+)-іоном утворює координаційну сполуку темно-синього кольору, нерозчинну у воді («турнбулева синь») – калій ферум(III) гексаціаноферат (II):

$$FeSO_4 + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe[\ Fe(CN)_6]\downarrow + K_2SO_4,$$

$$Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} + K^+ \rightarrow KFe[Fe(CN)_6]\downarrow.$$

Реакцію виконують краплинним методом.

(Реакцію краще проводити у слабкокислих розчинах). Осад нерозчинний у кислотах, але розкладається лугами:

$$KFe[Fe(CN)_6] + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + K^+ + [Fe(CN)_6]^{2-}.$$

2. $K_4[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат (II) з ферум (II)-катіоном утворює білий осад ферум (II) гексаціаноферату(II) – $Fe_2[Fe(CN)_6]$:

$$2Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6]\downarrow.$$

(Реакцію виконують краплинним методом). При довготривалому зберіганні осаду ферум (2+)-іон окиснюється до ферум (3+)-іона, тому білий осад поступово змінюється на темно-синій. Реакції заважають присутні у розчині Mn^{2+}-, Bi^{3+}-, Hg^{2+}-, Cu^{2+}-, Co^{2+}-і Ni^{2+}-іони, оскільки продукти взаємодії їх з $K_4[Fe(CN)_6]$ маскують забарвлення осаду $Fe_2[Fe(CN)_6]$.

3. Окиснення ферум(II)-катіона до ферум(III)-катіона будь-яким окисником (приклад: диоксиген повітря, хлорна або бромна вода, нітратна(V) кислота, калій тетраоксоманґанат(VII), гідроґен пероксид, манґан(IV) оксид тощо):

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Реакцію можна виконувати краплинним методом. Для цього на краплинну пластинку беруть краплю розчину ферум(II) сульфату(VI), додають краплю сульфатної(VI) кислоти і краплю калій тетраоксоманґанату(VII).

Калій тетраоксоманґанат(VII) знебарвлюється.

4. Специфічною реакцією ферум(II)-катіона є взаємодія його з **диметилгліоксимом (H_2Dm, реактив Чугаєва)** у присутності амоній гідроксиду з утворенням координаційної сполуки карміново-червоного кольору $Fe(HDm)_2$:

$$Fe^{2+} + 2H_2Dm + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Fe(HDm)_2 + 2NH_4^+ + 2H_2O.$$

Дослід. На краплинну пластинку наносять краплю досліджуваного розчину ферум(II)-катіона, краплю H_2Dm і краплю $NH_3{\cdot}H2O$. У присутності Fe^{2+}-іона розчин забарвлюється в карміново-червоний колір.

Умови реакції:

а) амоніачно-лужне середовище;

б) відсутність нікол(II)-, манґан(II)-, купрум(II)-, кобальт(II)- і хром(III)-катіонів, які маскують забарвлення утвореної координаційної сполуки $Fe(HDm)_2$ або вступають у реакцію з H_2Dm, утворюючи карміново-червоний осад (Ni^{2+}-іон) або буре забарвлення (Co^{2+}-іон).

1.5.4. ФЕРУМ(III)-КАТІОН

Солі ферум (3+)-іона, зазвичай, жовтого або бурого кольору, але амонійнозалізний галун блідо-фіолетового кольору. Солі ферум(III)-катіона у твердому стані стійкі, у водних розчинах сильно гідродізують, тому солі ферум (3+)-іона забарвлені в жовто-бурий або темно-бурий колір як наслідок присутності у розчині золю ферум(III) гідроксиду і показують кислу реакцію.

Ферум(III)-катіон- окисник, більшість солей ферум (3+)-іона розчинні у воді. Нерозчинними є: $FePO_4$ – ферум(III) фосфат(V), Fe_2S_3 – диферум трисульфід та деякі основні (гідроксидо-) солі.

Для ферум(III)-катіона характерним с утворення подвійних солей галунів $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, координаційних сполук з координаційним числом 4, 6, 8 як з неорганічними, так і з органічними лігандами, приклад: тартратна і цитратна кислоти, цукор тощо.

Тому присутність цих речовин у розчині заважає осадженню з розчину ферум(III)-катіона.

ХАРАКТЕРНІ І СПЕЦИФІЧНІ РЕАКЦІЇ ФЕРУМ(III)-КАТІОНА

Із загальноаналітичних реакцій характерними є реакції комплексоутворення та специфічні реакції відновлення ферум(III)-катіона до ферум(II)-катіона.

1. $K_4[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат(II) з ферум(III)-катіоном утворює темно-синій осад $KFe[Fe(CN)_6]$ («берлінської лазурі»):

$$Fe^{3+} + K + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow KFe[Fe(CN)_6]\downarrow.$$

(Реакцію виконують краплинним методом і в кислих розчинах).

Осад не розчиняється в кислотах, але розкладається лугами. Цій реакції заважають окисники.

2. $K_3[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат(III) з ферум(III)-катіоном утворює недисоційовану координаційну сполуку темно-коричневого кольору ферум(III) гексаціаноферат(III) – $Fe[Fe(CN)_6]$:

$$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe[Fe(CN)_6].$$

Реакцію виконують краплинним методом.

3. Специфічні реакції ферум(III)-катіона:

а) **KSCN** – калій тіоціанат або NH_4SCN – амоній тіоціанат утворює з ферум(III)-катіоном комплексну сполуку кривaво-червоного кольору $[Fe(SCN)_3]$ – ферум тритіоціанат або іншого складу:

$$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_3].$$

Цю реакцію виконують краплинним методом і ферум(III)-катіон можна виявити у присутності будь-яких катіонів.

ШОСТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

Суміш катіонів шостої аналітичної групи з лугами або амоній гідроксидом утворює осади метал гідроксидів $M(OH)_2$, основних (гідроксидо-) солей або меркурій(II) оксиду, які розчиняються в надлишку амоній гідроксиду, за винятком меркурій(II) оксиду. Тому груповим реактивом на катіони шостої аналітичної групи є надлишок амоній гідроксиду $NH_3 \cdot H_2O$.

(Солі меркурію(II) отруйні, тому з ними треба обережно працювати у витяжній шафі!).

1. Натрій або калій гідроксид з катіонами шостої аналітичної групи утворюють аморфні осади метал гідроксидів або метал оксиду (Hg^{2+}-іон):

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4,$$
$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4,$$
$$HgSO_4 + 2NaOH \rightarrow HgO\downarrow + Na_2SO_4 + H_2O,$$
$$CoSO_4 + 2NaOH \rightarrow Co(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

На холоді утворюється синя форма $Co(OH)_2$, а за нагрівання – рожева форма $Co(OH)_2$:

$$NiSO_4 + 2NaOH \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

Утворені осади метал(II) гідроксидів і меркурій оксиду розчиняються в неорганічних кислотах, а також у розчині амоній гідроксиду, за винятком меркурій(II) оксиду.

$Cu(OH)_2$ розчиняється в тартратній, цитратній та інших органічних оксикислотах з утворенням координаційних сполук синього кольору.

Лужний розчин купрум(II) сульфату(VI), який містить тартратну кислоту і називаюгь розчином Фелінга, має окисні властивості.

Дослід. У пробірки беруть по 1–2 краплі водного розчину відповідних солей катіонів шостої аналітичної групи, додають по стільки ж крапель розчину лугу, перемішують і спостерігають за характером і кольором осадів. Пробірку з сіллю Co(II)-іона підігрівають. Перевіряють відношення утворених осадів до хлоридної кислоти та концентрованих лугів за звичайних умов і за нагрівання.

Відмічають розчинність осадів та колір одержаних розчинів.

2. Амоній гідроксид – $NH_3 \cdot H_2O$ з катіонами шостої аналітичної групи дає осади різного складу і природи:

$$2CuSO_4 + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow (CuOH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4,$$

$$2Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow (CuOH)_2SO_4\downarrow + 2NH_4^+,$$

$$CoCl_2 + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow CoOHCl\downarrow + NH_4Cl,$$

$$Co^{2+} + Cl^- + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow CoOHCl\downarrow + NH_4^+,$$

$$NiCl_2 + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow NiOHCl\downarrow + NH_4Cl,$$

$$Ni^{2+} + Cl^- + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow NiOHCl\downarrow + NH_4^+.$$

Умови реакції:

а) розведений розчин $NH_3 \cdot H_2O$;

б) відсутність надлишку $NH_3 \cdot H_2O$.

Комплексні сполуки кобальт(II)- і особливо меркурій(II)-катіонів краще утворюються у присутності великого надлишку $NH_3 \cdot H_2O$, за нагрівання і додавання до суміші кристалів амоній хлориду (надлишок амоній-катіонів зміщує рівновагу реакції комплексоутворення).

Дослід. У пробірки беруть по 1–2 краплі солі відповідного катіона, додають краплями водний розчин $NH_3 \cdot H_2O$ (w(%)(NH_3) = 25) до утворення осадів. Потім у кожну пробірку додають краплями цей же розчин $NH_3 \cdot H_2O$ до повного розчинення осаду і ще по 1–2 краплі надлишку.

Розчини комплексних амоніачних сполук кадмій(II)- і меркурій(II)-катіонів безбарвні, нікол(II)-катіона – сині з червонуватим відтінком, кобальту(II) – брудно-жовті і купруму(II) – лазурово-синього кольору.

Отже, заміна лігандів H_2O на ліганди NH_3 веде до зміни забарвлення комплексів ніколу(II) від яскраво-зеленого до синього кольору.

1.6.1. КУПРУМ (II)-КАТІОН

Більшість солей купрум(II)-катіона мають синє або зелене забарвлення, добре розчиняються у воді. Приклад: купрум(II) сульфат – $CuSO_4$, купрум(II) хлорид – $CuCl_2$, купрум(II) бромід $CuBr_2$, купрум(II) ацетат – $Cu(CH_3COO)_2$, купрум(II) нітрат(V) $Cu(NO_3)_2$. Безводні солі безбарвні або жовті.

Нерозчинні солі Купруму такі: трикупрум дифосфат(V) – $Cu_3(PO_4)_2$, купрум(II) гексаціанофсрат(II) – $Cu[Fe(CN)_6]$, купрум(II) – гексаціаноферат(III) $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, купрум(II) сульфід – CuS, основні (гідроксиде-) солі (приклад: $CuCO_3(OH)_2$ – дикупрум дигідроксид карбонат), але добре розчиняються в кислотах.

Для дослідження характерних реакцій купрум(II)-катіона мокрим способом використовують купрум(II) сульфат(VI) $CuSO_4$.

ХАРАКТЕРНІ І СПЕЦИФІЧНІ РЕАКЦІЇ КУПРУМ(II)-КАТІОНА

На купрум(II)-катіон відсутні доступні специфічні реакції. Тому використовують загальногрупові аналітичні реакції або окисно-відновні та здатність до комплексоутворення як найхарактерніші дія купрум(II)-катіона.

1. Калій йодид KI відновлює купрум(II)-катіон до купрум(I)-катіона, всі солі якого не розчиняються у воді, білого кольору.

Виділений вільний дийод забарвлює білий осад у бурий колір:

$$2CuSO_4 + 4KI \rightarrow I_2 + 2CuI\downarrow + 2K_2SO_4.$$

Дослід. До краплі водного розчину купрум(II) сульфату(VI) додають краплю водного розчину калій йодиду. Спостерігають утворення жовто-бурого кольору суміші.

Умови реакції:

а) відсутність Hg_2^{2+}-, Hg^{2+}-, Ag^+ -, Bi^{3+}- і Pb^{2+} -катіонів осаджувачів йодид-іона;

б) відсутність катіонів – окисників йодид-іона: Fe(III), Sb(V), Cr(VI), Mn(VII) тощо.

1.6.2. КОБАЛЬТ(II)-КАТІОН

Більшість солей кобальт(II)-катіона добре розчиняються у воді.

Кобальт(II) сульфат з сульфатами лужних металів і амонію утворює подвійні сполуки типу шенітів: $Na_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6H_2O$. Розбавлені водні розчини солей кобальту(II) рожевого кольору. Цей колір належить комплексним іонам $[Co(OH_2)6]^{2+}$.

Нерозчинними солями кобальту(II) є: кобальт(II) сульфід – CoS, кобальт карбонат – $CoCO_3$, трикобальт дифосфат(V) – $Co_3(PO_4)_2$, кобальт(II) хромат(VI) – $CoCrO_4$, кобальт(II) гексаціаноферат(II) – $Co_2[Fe(CN)_6]$, кобальт оксалат – CoC_2O_4 тощо.

ХАРАКТЕРНІ І СПЕЦИФІЧНІШ РЕАКЦІЇ КОБАЛЬТ(II)-КАТІОНА

Для кобальт (2+)-іона властиві характерні групові реакції. Проте є і специфічні реакції комплексоутворення та окиснення-відновлення.

1. Калій гексаціаноферат(III) з кобальт(II)-катіоном утворює бурувато-червоний осад кобальт(II) гексаціаноферату(III):

$$3CoCl_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Co_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6\ KCl.$$

Реакцію солей кобальту(II) з KNO_2 і $K_3[Fe(CN)_6]$ використовують для відриття кобальту(II) у присутності нікол(II)-катіона.

1.6.3. НІКОЛ(II)-КАТІОН

Водні розчини солей нікол(II)-катіона, а також тверді солі забарвлені в зелений колір. Більшість їх добре розчиняються у воді.

Нікол(II) сульфат з сульфатами лужних металів і амонію утворює подвійні сполуки типу: $(NH_4)_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6HO$ синьо-зеленого кольору, які використовуються

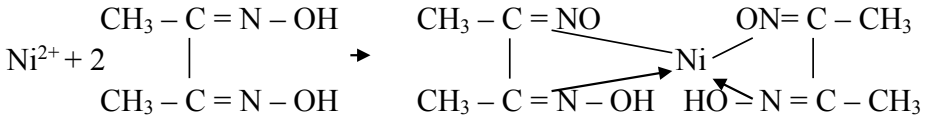
як вихідний матеріал для нікелювання. З нерозчинних солей необхідно назвати: нікол(II) сульфід – NiS, тринікол дифосфат(V) $Ni_3(PO_4)_2$, нікол(II) гексаціаноферат(II) – $Ni_2[Fe(CN)_7]$, нікол(II) гексаціанферат(III) $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$, нікол(II) хромат(VI) $NiCrO_4$ та нікол(II) диметилгліоксимат $Ni(HDm)_2$.

Для дослідження властивостей нікол(II)-катіона використовують водні розчини нікол(II) хлориду – $NiCl_2$, або нікол(II) нітрату(V) – $Ni(NO_3)_2$.

ХАРАКТЕРНІ І СПЕЦИФІЧНІ РЕАКЦІЇ НІКОЛ(II)-КАТІОНА

Для **нікол(II)-катіона** властиві всі групові характерні реакції.

Виявляють Ni^{2+}-іон специфічними реакціями, серед яких найпоширенішою є реакція нікол(II)-катіона з диметилгліоксимом (реактивом Чугаєва), в результаті якої утворюється яскраво-червоний осад внутрішньокомплексної сполуки нікол(II) диметилгліоксимату:



$+ 2H^+$

$$NiCl_2 + 6NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O,$$

$$[Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 2H_2Dm + 4H_2O \rightarrow Ni(HDm)_2\downarrow + 2NH_4Cl + 4NH_3 \cdot H_2O.$$

Умови реакції:

а) амоніачне середовище, оскільки нікол(II) димегилгліоксимат розчиняється в мінеральних кислотах. Повне осадження нікол(II) катіона відбувається при pH 5–10;

б) відсутність Fe^{2+}-, Fe^{3+}-, Cr^{3+} і Pb^{2+} -іонів.

Дослід. В пробірці на краплю розчину нікол(II)-катіона діють краплею розбавленого розчину амоній гідроксиду $NH_3 \cdot H_2O$, краплею диметилгліоксиму H_2Dm і спостерігають за зовнішнім ефектом реакції.

Реакцію нікол(II)-катіона з диметилгліоксимом можна виконувати також краплинним методом на смужці фільтрувального паперу, яку попередньо змочують насиченим розчином реактиву в ацетоні і висушують. На таку смужку наносять краплю розчину солі ніколу(II) і виявляють утворення червоної плями. Таким краплинним методом відкривають нікол(II)-катіон у присутності інших катіонів.

Оформлення та порядок подання звіту лабораторної роботи:

Після виконання лабораторної роботи необхідно:

1. Занести всі отримані експериментальні дані у Таблицю 18.

Таблиця 18

Що аналізують	**Яким реактивом діють або яку операцію виконують**	**Що спостерігають (властивості аналітичної форми – продукту реакції)**	**Рівняння хімічної реакції**	**Умови, ознаки, тип реакції**	**Заважаючі іони**
Al^{3+}	алізарин	Червоний «алюмінієвий лак»	$Al^{3+} + H_2Alis + 3OH \rightarrow Al(OH)_2(HAlis) + H_2O$	Свіже-приготовлені розчини pH < 7	Cr^{3+}, Zn^{2+}-, Sn^{2+}

2. Зробити висновок про якісні реакції на катіони IV–VI аналітичних груп.

3. Виконана і оформлена лабораторна робота подається здобувачем вищої освіти викладачу на перевірку.

Питання для самоконтролю:

1. Записати реакції визначення катіонів IV аналітичної групи.
2. Охарактеризувати реакції визначення катіонів V аналітичної групи.
3. Записати реакції визначення катіонів VI аналітичної групи.
4. Назвати реакції кислотно-лужної класифікації катіонів IV–VI.
5. Не використовуючи ніяких реактивів, запропонуйте варіант виявлення купрум(II)-катіона у розчині. Напишіть рівняння хімічної реакцій.
6. Поясніть напрям реакції купрум(II)-катіона з йодид-іоном. Запишіть рівняння хімічної реакції.
7. Вкажіть стан Cu^{2+}-, Hg^{2+}- і Ni^{2+}-катіонів у організмі людини, шляхи надходження їх у навколишнє середовище і в організм людини.
8. Поясніть відношення Fe^{2+}- і Fe^{3+}-іонів до гексаціаноферат(II)- і (III) та тіоціанат іонів.
9. Складіть рівняння хімічних реакцій відкриття алюміній- і цинк-катіонів. Вкажіть умови, ознаки, тип реакцій.
10. Запропонуйте варіант схеми розділення алюміній фосфату(V) і хром(III) фосфату(V). Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.
11. Стан Al^{3+}, Cr^{3+} -катіонів у організмі людини і шляхи надходження їх у навколишнє середовище та організм людини.

Лабораторна робота ІІІ

АНІОНИ І–ІІІ АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

Мета: Засвоїти класифікацію аніонів, навчитись визначати якісними реакціями наявність аніонів у розчинах солей; навчитись веденню хімічного експерименту для використання отриманих знань в подальшій дослідницькій біотехнологічній діяльності студентів.

Прилади та матеріали:

1. Штатив з набором реактивів: $Na_3[Co(NO_2)_6]$, NaOH, HCl, KI, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, Na_2HPO_4, KSCN, $(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3, NH_4Cl, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, H_2SO_4, $CaCl_2$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $BaCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, $ZnSO_4$, $AlCl_3$, $MnSO_4$, $FeSO_4$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $FeCl_3$, $CuSO_4$, $CoSO_4$, $NiCl_2$.
2. Реактив Несслера.
3. Алізарин.
4. Штатив з пробірками.
5. Тримач пробірок.
6. Лійка.
7. Скляна паличка.
8. Водяна та пісчана баня.
9. Фільтрувальний папір.
10. Спиртівка.
11. Універсальний індикаторний папір.

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Аніони є прості (приклад: Cl^-, Br^- тощо) і складні (приклад: SO_4^{2-}, PO_4^{3-} $[Fe(CN)_6]^{4-}$ тощо). При відкритті аніонів дотримуються тих же принципів, що й при відкритті катіонів, а саме: діючи певними реактивами на аніон, останній переводять у такі сполуки, які розпізнаються за зовнішніми ознаками. На аніони є загальноаналітичні і специфічні реакції і реактиви. Але для відкриття аніонів не використовують систематичний хід аналізу, оскільки відсутня чітка система поділу аніонів. Тому аніони виявляють дробним методом.

В основі аналітичної класифікації аніонів на групи лежить відношення їх до дії барій дихлориду – $BaCl_2$ і арґентум(I) нітрату $AgNO_3$, тобто здатність утворювати нерозчинні у воді осади солей Барію і арґентуму(I). За відношенням аніонів до цих реактивів всі аніони поділяють на три групи (Таблиця 19).

Таблиця 19

Класифікація аніонів

Група	Аніони	Груповий реактив	Умови виявлення (середовище)
1	SO_4^{2-}, SO_3^{2-} PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}	$BaCl_2$	Нейтральне або слабколужне
2	S^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-	$AgNO_3$	У 2М розчині HNO_3
3	NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-	Відсутній	

Як видно з класифікації аніонів групи аніонів включають аніони – залишки кислотних гідроксидів та сполук, водні розчини яких мають кислотні властивості. Групові реактиви використовують лише для виявлення груп аніонів, що значно скорочує і спрощує аналіз.

До аніонів першої аналітичної групи належать складні оксигеновмісні аніони, які можна розглядати як і які утворені *p*-елементами в масимальних або проміжних ступенях окиснення атома центрального елемента. Аніони першої групи безбарвні, як і переважна більшість сполук, у складі яких є дані аніони.

Другу групу аніонів утворюють *p*-елементи, розміщені у верхньому правому кутку періодичної таблиці Д. І. Менделєєва. Це сульфур і галогени. Цим елементам властиве утворювати сполуки з гідрогеном, які розчиняються у воді (гідроген сульфід, гідроген хлорид, тощо). Ці сполуки у водному розчині мають кислотні властивості, тому їх розчини називають кислотами (хлоридна, сульфідна кислоти тощо). Особливість електронної будови цих аніонів у тому, що вони мають восьмиелектронний або благородногазовий зовнішній електронний рівень:

$$_{16}S^{2-} \ldots 3s^2\ 3p^6,\ _{17}Cl^- \ldots 3s^2\ 3p^6,\ _{35}Br^- \ldots 4s^2\ 4p^6,\ _{53}I^- \ldots 5s^2\ 5p^6.$$

Аніони безбарвні, мають неподілені (вільні) пари електронів, великі радіуси, здатні до поляризованості, хоча самі слабко поляризують інші іони (аніони чи катіони). Відновні властивості аніонів другої групи знайшли своє практичне використання в аналізі аніонів другої групи.

Третю групу аніонів утворюють *p*-елементи, які розміщені всередині періодичної таблиці Д. І. Менделєєва, а саме: Карбон і Нітроген. Аніони третьої групи безбарвні. Ці елементи утворюють складні аніони, які містять атоми Оксигену, тобто аніони органічних і неорганічних кислот, які використовують у практиці аналітичної хімії.

ІІ. ПОРЯДОК ТА МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ ЗАВДАНЬ:

2.1. Аніони першої аналітичної групи (сульфат-, сульфіт-, фосфат-, карбонат-, силікат-аніони)

2.1.1. ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ СУЛЬФАТ-АНІОНА

(тетраоксосульфат(2-)-аніона)

Солі сульфатної(VI) кислоти H_2SO_4 добре розчинні у воді, за винятком кальцій, стронцій, барій, плюмбум(II), арґентум(I) сульфатів(VI). ***Для вивчення властивостей сульфат-аніона доцільно використовувати водні розчини натрій або калій сульфатів - Na_2SO_4, K_2SO_4.***

1. Барій-іон з сульфат-аніоном утворює осад, який практично не розчиняється у 2*M* розчині нітратної(V) кислоти:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\downarrow.$$

2. Плюмбум(2+)-іон з сульфат-аніоном утворює білий осад плюмбум(II) сульфату, який розчиняється в концентрованих калій гідроксиді, сульфатній кислоті, амоній ацетаті та діамоній тартраті:

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbSO_4\downarrow.$$

2.1.2. ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ ФОСФАТ-АНІОНА

(тетраоксофосфат(3-)-аніона)

Розчинними у воді фосфатами є солі лужних металів, амонію та дигідроґенфосфати лужноземельних металів. Метал(III) фосфати важко розчиняються у воді. Розчинниками для всіх фосфатів є мінеральні кислоти.

Для вивчення властивостей фосфат-аніона використовують водний розчин динатрій гідроґенфосфату – Na_2HPO_4.

1. Барій-іон з гідроґенфосфат(V)-аніоном утворює білий аморфний осад барій гідроґенфосфату:

У присутності розчину лугу (NaOH, KOH) осаджується трибарій дифосфат(V):

$$2HPO_4^{2-} + 3Ba^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 2NH_4^+ + 2H_2O.$$

Трибарій дифосфат(V) розчиняється в сильних мінеральних кислотах за винятком сульфатної(VI) кислоти (вона утворює новий осад білого кольору BaSO4), а також в ацетатній кислоті – CH_3COOH.

2. Магнезіальна суміш (суміш $MgCl_2 + NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$) з фосфат-аніоном утворює білий кристалічний осад амоній магній фосфату $MgNH_4PO_4$, який розчиняється в мінеральних кислотах:

$$HPO_4^{2-} + NH_3 \cdot H_2O + Mg^{2+} \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O.$$

Важливою умовою реакції є послідовність додавання розчинів реактивів.

Дослід. До 2 крапель розчину магній дихлориду додають краплями розчин амоніаку до утворення білого осаду, який розчиняють, доливаючи розчин амоній хлориду, а потім додають кілька крапель розчину динатрій гідроґенфосфату Na_2HPO_4.

3. Молібденова рідина (розчин діамоній молібдату(VI) у нітратній(V) кислоті) з фосфат-аніоном утворює кристалічний осад триамоній тетра(тримолібдато)фосфату, який розчиняється в амоніаку, їдких лугах, надлишку фосфату. Тому реактив беруть у великому надлишку:

$$PO_4^{3-} + 3NH_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ \rightarrow (NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4] + 12H_2O.$$

Дослід. Беруть 10 крапель розчину діамоній молібдату, стільки ж концентрованої нітратної(V) кислоти і суміш нагрівають до 50–60 °С. До нагрітої суміші додають 3–4 краплі розчину натрій фосфату(V), перемішують, злегка нагрівають на водяній бані і спостерігають утворення кристалічного жовтого осаду або появу жовтого забарвлення розчину за невеликої концентрації фосфат-аніона.

Умови досліду:

а) сильнокисле середовище, створюване нітратною(V) кислотою;

б) помірне нагрівання;

в) відсутність відновників (приклад: SO_3^{2-}, S^{2-}, Cl^-, Br^- тощо), які відновлюють молібден(VI) до різних ступенів окиснення, тому розчин набуває іншого синього забарвлення, оскільки утворюється молібденова синь. Для усунення заважаючої дії відновників досліджуваний розчин кип'ятять з концентрованою нітратною(V) кислотою протягом 2–5 хв а потім у цьому розчині виявляють фосфат-аніон;

г) чутливість реакції збільшується у присутності великого надлишку амоній нітрату NH_4NO_3, тому до реакційної суміші добавляють кристалики амоній хлориду NH_4Cl.

4. Плюмбум(II)-катіон з фосфат-аніоном утворює білий осад триплюмбум дифосфату(V), майже нерозчинного в ацетатній кислоті:

$$2HPO_4^{2-} + 3Pb^{2+} + 2CH_3COO^- \rightarrow Pb_3(PO_4)_2\downarrow + 2CH_3COOH.$$

2.1.3. ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ КАРБОНАТ-АНІОНА

(триоксокарбонат(2-)-аніона)

Розчинними солями дигідроген триоксокарбонату або водного розчину цієї речовини – карбонатної(IV) кислоти с солі лужних металів і амонію. Решта солей карбонатної кислоти малорозчинні у воді. ***Для вивчення властивостей карбонат-аніона використовують водні розчини натрій або калій карбонатів – Na_2CO_3, K_2CO_3.***

1. Барій-катіон з карбонат-аніоном утворює білий осад барій карбонату $BaCO_3$, який розчиняється в мінеральних та в ацетатній кислотах, за винятком сульфатної(VI) кислоти:

$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaCO_3\downarrow.$$

2. Розведені мінеральні кислоти розкладають карбонати за звичайних умов з виділенням карбон(IV) оксиду, який виявляють за допомогою вапняної чи баритової води. Вода при цьому мутніє:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O,$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Дослід. У пробірку наливають близько 1 см^3 вапняної або баритової води. У другу пробірку беруть 1 см^3 розчину натрій карбонату, додають 1–2 см^3 2*M* розчину хлоридної кислоти, швидко закривають пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють у пробірку з вапняною водою. Вміст другої пробірки обережно нагрівають і спостерігають помутніння вмісту у першій пробірці. Якщо пропускають надлишок карбон(IV) оксиду, то утворені нерозчинні у воді карбонати переходять у розчинні у воді гідрогенкарбонати:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2.$$

Після кип'ятіння такого розчину знову випадає білий осад кальцій карбонату. Концентрована сульфатна(VI) кислота реагує з карбонатами також, але значно енергійніше.

2.2. Аніони другої аналітичної групи (сульфід-, хлорид-, бромід-, йодид-аніони)

Аргентум(I)-катіон або $AgNO_3$ є груповим реактивом на аніони другої аналітичної групи. Аніони другої аналітичної групи електронодонори або протоноакцептори. За окисно-відновними властивостями аніони другої групи відновники, при цьому найлегше окиснюються різними окисниками до утворення вільних простих речовин.

2.2.1. ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ ХЛОРИД-АНІОНА

Більшість хлоридів розчинні у воді. Нерозчинні або малорозчинні такі: арґентум(I) хлорид – AgCl, плюмбум(II) хлорид – $PbCl_2$, димеркурій дихлорид – Hg_2Cl_2, купрум(I) хлорид – CuCl, бісмут(III) оксид хлорид – BiClO, стибій(III) оксид хлорид – SbClO, аурум(I) хлорид – AuCl, платина(IV) хлорид – $PtCl_4$ та інші.

Всі розчинні у воді хлориди, за винятком меркурій(II) хлориду – $HgCl_2$ і кадмій(II) хлориду – $CdCl_2$, іонізовані у водному розчині повністю. ***Тому робочим розчином при вивченні властивостей хлорид-аніона може бути будь-який розчинний у воді хлорид (приклад: NaCl, KCl, $CaCl_2$ тощо).***

1. Арґентум(I)-катіон з хлорид-аніоном утворює осад арґентум(I) хлориду, що не розчиняється у 2*M* розчині нітратної(V) кислоти, але розчиняється в амоніаку, амоній карбонаті, калійціаніді, динатрій триоксотіосульфаті та в концентрованій хлоридній кислоті:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow,$$

$$AgCl + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + H_2O + CO_2\uparrow.$$

2. Плюмбум(II)-катіон з хлорид-аніоном утворює осад плюмбум(II) хлориду, який розчиняється в гарячій воді:

$$2Cl^- + Pb^{2+} \rightarrow PbCl_2\downarrow.$$

2.2.2. ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ БРОМІД-АНІОНА

Розчинність бромідів аналогічна розчинності хлоридів. ***Для вивчення властивостей бромід-аніона використовують розчин калій броміду – KBr.***

1. Арґентум(I)-катіон з бромід-аніоном утворює жовтуватий осад, який не розчиняється *у 2M* розчині нітратної(V) кислоти і погано розчиняється в амоніаку:

$$Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr\downarrow.$$

2.2.3. ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ ЙОДИД-АНІОНА

Розчинність йодидів майже аналогічна розчинності хлоридів і бромідів. Купрум(I), арґентум(I), димеркурій(I) і паладій(II) йодиди менш розчинні, ніж відповідні хлоридні і бромідні сполуки.

Для вивчення властивостей йодид-аиіона використовують свіжоприготовлені водні розчини калій йодиду – KI.

1. Арґентум(I)-катіон з йодид-аніоном утворює жовтий осад аргентум(I) йодиду, який не розчиняється в нітратній(V) кислоті, дуже мало розчиняється в амоніаку, легко розчиняється в калій ціаніді KCN і динатрій триоксоті о сульфаті $Na_2S_2O_3$:

$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow.$$

2. Плюмбум(II)-катіон з йодид-аніоном утворює жовтий осад плюмбум(II) йодиду, розчинний у великій кількості гарячої води з утворенням прозорого розчину, з якого при охолодженні виділяються пластинки плюмбум(II) йодиду золотисто-жовтого кольору:

$$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2\downarrow.$$

2.3. Аніони третьої аналітичної групи (ацетат-, нітрит-, нітрат-аніони)

Нітрит-аніон NO_2^-

Нітрит-аніон має кутову структуру оскільки АО (атомні орбіталі) атома Нітрогену перебувають у sp^2-гібридному стані.

Атоми Нітрогену і Оксигену мають неподілені пари електронів, тому нітрит-іон проявляє електронодонорні властивості і може утворювати два типи комплексних сполук, в яких центральний атом зв'язаний з нітрит-іоном через атом Нітрогену або через атом Оксигену. У першому випадку утворюються нітро-комплекси,

приклад: $[Co(NH_3)_5\ ONO]^+$, а в іншому – нітритні,

приклад: $[Co(NH_3)_5\ NO_2]^+$.

Оскільки нітрит-аніон є донором пар електронів, то нітрити у водних розчинах гідролізують з утворенням лужної реакції розчину.

Атом Нітрогену в нітрит-аніоні має проміжний ступінь окиснення, тому в реакціях окиснення-відновлення він проявляє властивості окисника і відновника залежно від умов проходження реакції, що знайшло своє практичне використання в якісному аналізі і в аналітичній хімії.

Нітрат-аніон NO^{3-}

Нітрат-аніон має форму плоского трикутника, що обумовлено sp^2-гібридизацією АО у атомі Нітрогену.

Солі нітрат-аніона добре розчиняються у воді.

Оскільки нітратна(V) кислота сильна, то нітрат-аніон слабкий донор пар електронів. У нітрат-аніоні атом Нітрогену має максимальний ступінь окиснення, тому нітрат-аніон лише окисник у окисно-відновних реакціях.

2.3.1. ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ АЦЕТАТ–АНІОНА

Ацетати майже всі розчинні у воді. Малорозчинними є: арґентум(I) ацетат – $AgCH_3COO$, ферум(III) ацетат дигідроксид – $Fe(OH)_2CH_3COO$ і алюміній ацетат дигідроксид $A1(OH)_2CH_3COO$.

Для вивчення властивостей ацетат-аніона використовують водні розчини натрій ацетату або кристалічний натрій ацетат – CH_3COONa.

1. Ферум(III)-катіон з ацетат-аніоном утворює розчин темночервоного кольору:

$$3CH_3COONa + FeCl_3 = Fe(CH_3COO)_3 + 3NaCl.$$

При розбавлянні водою і нагріванні цього розчину ферум(III) ацетат гідролізує і утворюється червоно-бурий осад комплексної сполуки:

$$3Fe(CH_3COO)_3 + 2H_2O \rightarrow [Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2CH_3COO]\downarrow + 2CH_3COOH.$$

Дослід. У пробірку беруть кілька кристаликів натрій ацетату, додають 0,5 $см^3$ води і 2–3 краплі розчину ферум(III) хлориду, перемішують і спостерігають появу темночервоного кольору. При розбавлянні розчину водою у 2–3 рази і нагріванні на водяній бані спостерігають утворення осаду комплексної сполуки.

Умови реакції:

а) відсутність аніонів, які зв'язують ферум(III)-катіон (приклад: CO_3^{2-}-, PO_4^{3-}-, SO_3^{2-}-, SiO_3^{2-} – аніони, їх усувають, осаджуючи барій динітратом – $Ba(NO_3)_2$ з нейтрального розчину);

б) відсутність аніонів, які відновлюють ферум(III)-катіон (приклад: S^{2-}-, I^--аніони, заважаючу дію їх усувають, осаджуючи арґентум(I)-катіоном).

2.3.2. ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ НІТРИТ-АНІОНА
(діоксонітрат(1-)-іона)

Більшість солей нітритної кислоти добре розчинні у воді.

Малорозчинним є арґентум(I) нітрит. Нерозчинними солями є переважно координаційні сполуки, приклад: $K_3[Co(NO_2)_6]$, $K_2\ Na[Co(NO_2)]$ тощо.

Для вивчення властивостей нітрит-аніона використовують водні розчини натрій нітриту.

1. Арґентум(I)-катіон з нітрит-аніоном утворює арґентум(I) нітрит у вигляді кристалічних голок, малорозчинних у холодні й воді:

$$NO_2^- + Ag^+ \rightarrow AgNO_2\downarrow.$$

2. Дифеніламін $(C_6H_5)_2NH_2$, розчинений у концентрованій сульфатній (VI) кислоті, забарвлюється нітритною кислотою в інтенсивно синій колір.

Дослід. На скляну пластинку беруть краплю досліджуваного розчину нітриту і додають 1–2 краплі розчину дифеніламіну. Розчин забарвлюється в інтенсивно синій колір.

Аналогічно реагує і нітратна(V) кислота та інші окисники.

Отже, вони заважають відкривати нітрит-аніон дифеніламіном.

2.3.3. ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ НІТРАТ-АНІОНА
(триоксонітрат(1-)-іона)

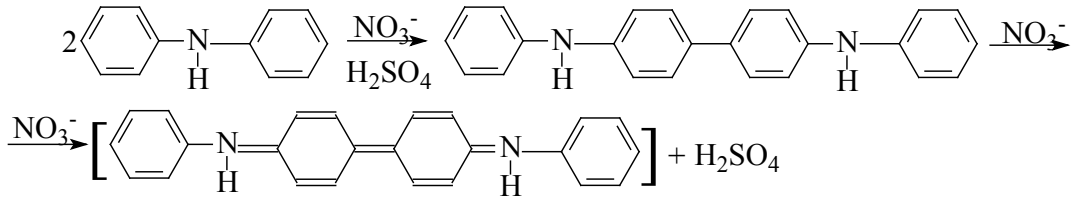
Всі солі нітратної(V) кислоти і неорганічних катіонів добре розчиняються у воді, за винятком $BiO(NO_3)$, $Hg(OH)(NO_3)$ та $Hg_2O(OH)(NO_3)$. Тому не можна відкрити нітрати реакціями осадження.

Проте катіони органічних речовин з нітрат-аніоном утворюють осади малорозчинних солей, що використовують для відкриття органічних речовин або нітратної(V) кислоти.

Нітрати – окисники лише у твердому стані.

Для вивчення властивостей нітрат-аніона використовують водні розчини калій або натрій нітрату. Нітрати ідентифікують, ґрунтуючись на реакціях окиснення. Тому при виявленні нітрат-аніона треба бути дуже обережним і уважним, оскільки інші окисники дають подібні, а іноді навіть ті ж самі реакції.

1. Дифеніламін з нітрат-аніоном утворює інтенсивно-синє забарвлення аналогічно нітрит-аніону (HNO_3 у кислому середовищі окиснює дифеніламін, що супроводжується появою інтенсивно-синього кольору):



Умови реакції:

а) відсутність окисників (приклад: $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, MnO_4, Fe^{3+});

б) відсутність відновників (приклад: I^- , SO_3^{2-} , S^{2-});

в) відсутність нітрит-аніона.

Аналіз солі невідомого складу

У скороченому курсі якісного аналізу макро- та мікроелементів аналіз невідомої речовини є аналізом простої солі, яка містить тільки один катіон та один аніон і розчинна у воді. Сіль видається у сухому вигляді у день виконання індивідуального завдання.

I. ***Підготовчі операції***. Описати зовнішній вигляд солі (кристалічна форма, колір, гігроскопічність тощо і зробити певні припущення щодо присутності деяких іонів, наприклад, якщо сіль біла, це означає, що там не містяться катіони Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}; якщо сіль блакитна або зеленувата – там знаходиться катіон Cu^{2+}, зелена – Ni^{2+}, малинова – Co^{2+}, блідо рожева – Mn^{2+}, сіро зеленувата – Fe^{2+}, жовто оранжева – Fe^{3+} тощо) і приготувати її розчин у воді у співвідношенні 1:10: у чисту пробірку насипати частину виданої солі і долити 10 частин дистильованої води, перемішати скляною паличкою. Цією ж паличкою нанести краплину розчину солі на один край універсального індикаторного папірця (жовтого кольору), з іншого краю – краплину дистильованої води, у якій розчиняли сіль. Порівняти зі шкалою pH і визначити, як змінює розчинена сіль pH води. Зменшення pH вказує на гідроліз солі слабкої основи та сильної кислоти, збільшення – на гідроліз солі сильної основи і слабкої кислоти. Незначну зміну pH індикаторним папірцем визначити не можна. Визначення pH розчину солі необхідно перед виконанням багатьох аналітичних реакцій, тому що вони виконуються тільки у певному середовищі.

II. ***Відкриття катіону солі.*** Спочатку відкривають аналітичну групу, а вже потім – сам катіон. Реакції виконують у чистих пробірках з невеликими порціями розчину солі.

1. ***Відкриття катіонів 2-ї аналітичної групи***: До окремої порції розчину солі додати 1М розчин HCl. Утворення білого осаду вказує на наявність катіонів 2-ї групи. Додати дистильованої води до 1/3 пробірки, нагріти, злити прозорий розчин у чисту пробірку і додати KI. Утворення

жовтого осаду PbI_2 вказує на присутність Pb^{2+}. Якщо жовтий осад не утворюється, до білого осаду, що утворився з HCl, додати NH_4OH.

Розчинення осаду вказує на присутність Ag^+.

2. ***Відкриття катіонів 3-ї аналітичної групи***. Якщо з HCl білий осад не утворився, до нової порції розчину солі додати 1М розчин $\mathbf{H_2SO_4}$. Утворення білого осаду вказує на присутність катіонів Ca^{2+} або Ba^{2+}. Осад $BaSO_4$ утворюється миттєво, а для утворення $CaSO_4$ потрібно охолодити пробірку під краном з холодною водою і потерти скляною паличкою стінки пробірки. У чисту пробірку взяти нову порцію цього розчину і додати 2–3 краплі $K_2Cr_2O_7$ та 1–2 краплі CH_3COONa. Утворення жовтого осаду вказує на присутність Ba^{2+}. Якщо Ba^{2+} немає, з новою порцією розчину виконати реакцію на Ca^{2+} з $(NH_4)_2C_2O_4$.

3. ***Відкриття катіонів 4-ї, 5-ї та 6-ї аналітичних груп***. Якщо з HCl і H_2SO_4 осаду не було, потрібно з новою порцією розчину солі виконати реакції груповими реагентами 4-ї, 5-ї та 6-ї аналітичних груп катіонів – NaOH та NH_4OH.

4. ***Відкриття катіонів І аналітичної групи***. Якщо з груповими реагентами на катіони 2–6-ї груп осадів не було, в окремих порціях розчину солі відкривають катіони 1-ї групи у певній послідовності: NH_4^+, K^+, Na^+.

ІІІ. ***Відкриття аніону солі***. Спочатку відкривають аналітичну групу, а потім – сам аніон. Не потрібно шукати аніони, які з уже відкритим катіоном утворюють нерозчинні у воді солі.

Відкриття аніонів І аналітичної групи. До нейтрального розчину солі додати $BaCl_2$ (або $Ba(NO_3)_2$). Утворення білого осаду ($BaSO_4$, $BaSO_3$, $BaCO_3$, $Ba_3(PO_4)_2$) вказує на присутність аніону І групи. Перевірити розчинність осаду у сильних кислотах – HCl або HNO_3. Нерозчинність у сильних кислотах вказує на присутність $BaSO_4$. Але аніон SO_4^{2-} може утворитися при окисненні SO_3^{2-}, тому з новою порцією розчину потрібно виконати реакцію на SO_3^{2-}. Якщо осад повністю розчиняється у сильних кислотах, потрібно шукати CO_3^{2-} або PO_4^{3-}. Якщо розчин солі кислий (pH менше 4–5), і осад після додавання $BaCl_2$ не випадає, потрібно додавати по краплині 2 М NH_4OH до слабколужної реакції розчину (pH більше 7). Якщо і у цьому випадку ***білий*** осад не випадає, аніонів І групи у розчині немає.

2. ***Відкриття аніонів ІІ аналітичної групи.*** До нової порції розчину солі додати 1–2 краплі $AgNO_3$. Утворення світлого осаду (AgCl білий, AgBr блідо-жовтий, AgI світло-жовтий) вказує на присутність аніону ІІ групи тільки у тому випадку, якщо цей осад не розчиняється у сильних кислотах (HNO_3 розведена). Додати до осаду 4–5 крапель 2М HNO_3, перемішати, упевнитися у тому, що осад не розчинився (суміш не стає прозорою). З новою порцією розчину виконати реакцію з хлорною водою і визначити, який саме аніон ІІ групи входить до складу солі.

3. ***Відкриття аніонів III аналітичної групи.*** Якщо ні катіони Ba^{2+}, ні катіони Ag^{+} у відповідних умовах не осаджують аніон солі, він належить до III групи. З окремими порціями розчину солі виконати реакції на CH_3COO^{-}, NO_2^{-} і тільки потім – на NO_3^{-} - іони.

Визначивши катіон і аніон солі, скласти звіт про роботу і записати відповідь – формулу і назву солі.

Оформлення та порядок подання звіту лабораторної роботи:

Після виконання лабораторної роботи необхідно:

1. Занести всі отримані експериментальні дані у Таблицю 20.

2. Зробити висновок про якісні реакції на аніони I–III аналітичних груп.

3. Виконана і оформлена лабораторна робота подається здобувачем вищої освіти викладачу на перевірку.

Таблиця 20

Що аналізують	Яким реактивом діють або яку операцію виконують	Що спостерігають (властивості аналітичної форми – продукту реакції)	Рівняння хімічної реакції	Умови, ознаки, тип реакції	Заважаючі іони
CH_3COO^-	$FeCl_3$	Темно-червоний розчин	$3CH_3COONa + FeCl_3 = Fe(CH_3COO)_3 + 3NaCl$	Відсутність аніонів, які зв`язують ферум	CO_3^{2-}-, PO_4^{3-}-, SO_3^{2-}-, SiO_3^{2-}

Питання для самоконтролю:

1. В чому відмінність систематичного аналізу аніонів від аналізу катіонів?

2. Для чого використовують групові реактиви в систематичному аналізі аніонів?

3. Як виявити аніони NO_3 – у присутності нітритів?

4. Яку реакцію виявлення аніонів NO_2 – ви вважаєте найхарактернішою?

5. Груповий реагент на аніони II аналітичної групи. Чи можна виявити йодид-іон в присутності хлорид-іону? Записати рівняння реакцій в молекулярному та іонному вигляді.

6. Чому пробу на аніони I аналітичної групи з $BaCl_2$ виконують у нейтральному або слабколужному середовищі; на аніони II групи з $AgNO_3$ – в середовищі нітратної кислоти?

7. Які аніони можна визначити за знебарвленням розчину калій перманганату в кислому та нейтральному середовищах?

8. Які аніони викликають знебарвлення розчину йоду?

9. В який колір забарвлюється розчин при наявності аніону NO_2, якщо додають 2–3 краплі йодиду калію і декілька капель розчину крохмалю?

10. Які аніони в розчині можуть бути якщо pH < 2?

Лабораторна робота IV

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ. КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

Мета: Оволодіти практично методами титрування та використанням закону еквівалентів для стандартизації розчинів кислот і основ; формування експериментальних умінь на лабораторних заняттях із аналітичної хімії сприяє поліпшенню професійної підготовки спеціалістів-біотехнологів.

Прилади та матеріали:

1. Штативи.
2. Мірний циліндр.
3. Бюретки (25 мл).
4. Мірні піпетки (2; 5; 10 мл).
5. Конічні колби (250 мл).
6. Кристалізатори.
7. Фільтрувальний папір.
8. Розчини кислот (HCl 20%-вий) і основ (NaOH).

І. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

Титриметричний аналіз – один із найбільш важливих розділів кількісного об’ємного аналізу, представлений великою кількістю титриметричних методів, що базуються на точному визначенні об’єму розчину реагенту, необхідного для взаємодії з досліджуваним компонентом. Оскільки титриметричні методи є хімічними, то кожен з них ґрунтується на використанні певних хімічних реакцій, до яких висуваються відповідні вимоги. Дані титриметричного аналізу використовують для дослідження будови речовин, визначення констант іонізації кислот і основ, вивчення кінетики хімічних реакцій та ін.

Кислотно-основне титрування у водних середовищах застосовується в кількісному аналізі неорганічних і органічних речовин, які мають кислотно-

основні властивості. Область аналітичних визначень значно поширюється із застосуванням кислотно-основного титрування у неводних середовищах.

Метод кислотно-основного титрування (метод нейтралізації) – це кислотно-основний метод заснований на реакції, в якому використовуються титровані розчини кислот та лугів. Наприклад: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$. В іонному вигляді: $H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$. Скорочене іонне рівняння: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$. Утворюється малодисоційована молекула води й відбувається зміна pH. Метод дозволяє кількісно визначати сильні і слабкі кислоти і основи, а також деякі солі, що гідролізуються. Стандартними розчинами використовують розчини сильних кислот (HCl, H_2SO_4) і луги (NaOH, KOH) з концентрацією 1; 0,5; 0,1; 0,01 моль/л. Тому відрізняють методи ацидиметрії (титрант – кислота) і алкаліметрії (титрант – основа).

а) *Ацидиметрія.* Ацидиметричне титрування застосовують для визначення сильних і слабких основ, основних солей, органічних сполук, яким притаманні основні властивості. У цьому аналізі робочим розчином є розчин кислоти, який готують з приблизною концентрацією, а точну концентрацію встановлюють за стандартною речовиною.

б) *Алкаліметрія.* Алкаліметричне титрування, застосовують для визначення сильних і слабких кислот, кислих солей і органічних речовин, яким притаманні кислотні властивості. Робочим розчином є розчин NaOH або KOH.

Кислотно-основні індикатори. Кінцеву точку реакції між титрованим та досліджуваним розчинами встановлюють за зміною забарвлення індикатора. Індикатори – це слабкі органічні кислоти або основи, які змінюють своє забарвлення залежно від pH розчину. Принцип вибору індикатора такий: інтервал переходу індикатора повинен співпадати зі стрибком титрування. Інтервал значення pH, в якому індикатор змінює своє забарвлення, називається інтервалом переходу забарвлення індикатора. Індикатори, у яких забарвлена тільки одна форма, називаються одноколірними. Індикатори повинні мати інтенсивне забарвлення, щоб при незначних концентраціях (10^{-4}–10^{-5}моль/л) розчин, що титрується, був би досить чітко забарвлений. Отже, кількість індикатора повинна бути мінімальною, щоб істотно не впливати на результат аналізу.

Модифікованими способами, які включають кислотно-основне титрування, можна аналізувати і сполуки, які не мають виражені кислотно-основні властивості. Розроблені багаточисельні методики визначення кислот і основ, аміаку в солях амонію, азоту в органічних і неорганічних сполуках, тимчасової твердості води і т. ін.

ІІ. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Розрахувати молярну концентрацію еквівалентів розчину NaOH, якщо на титрування 2,00 мл його витрачено 1,98 мл розчину HCl, $C_{(HCl)} = 0{,}1023$ *моль/л.*

Розв'язання. За законом еквівалентів, на якому ґрунтується титриметричний метод аналізу,

$\mathbf{C_{(HCl)} \cdot V_{(HCl)} = C_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)}}$, звідси

$$C_{NaOH} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{NaOH}} = \frac{0{,}1023 \cdot 1{,}98}{2} \approx 0{,}101 моль / л$$

Відповідь: $C_{(NaOH)} = 0{,}101$ *моль/л.*

Приклад 2. Обчислити молярну концентрацію і титр розчину NaOH, якщо на титрування ним наважки $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ масою 0,2 г, розчиненої у воді, витрачено 25 мл розчинуNaOH, $M_{(NaOH)} = 40$ г/моль;

$M_{(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)} = 126{,}06$ г/моль.

Розв'язування. При титруванні щавлевої кислоти розчином лугу відбувається реакція:

$H_2C_2O_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$, на основі якої складаємо пропорцію:

126,06 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ взаємодіє з 2 · 40,00 г NaOH

0,2 г взаємодіє з х г NaOH

$$x = \frac{0{,}2 \cdot 2 \cdot 40{,}00}{126{,}06} = 0{,}1269 г$$

Оскільки ця кількість NaOH міститься в 25 мл розчину, то в 1 мл:

$$T = \frac{m(NaOH)}{V(розчину)} = \frac{0{,}1269}{25} = 0{,}005 г / мл .$$

Молярна концентрація розчину *NaOH* розраховується за формулою:

$$C(NaOH) = \frac{T(NaOH) \cdot 1000}{M(NaOH)} = \frac{0{,}005 \cdot 1000}{40{,}00} = 0{,}125 моль / л .$$

Відповідь: $C_{(NaOH)} = 0{,}125$ моль/л; $T_{(NaOH)} = 0{,}005$ г/мл.

ІІІ. ПОРЯДОК ТА МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ ЗАВДАНЬ:

Використання методу кислотно-основного титрування для стандартизації розчинів кислот і основ.

Дослід 1. Приготувати 50 $см^3$ розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини HCl 0,1 моль/$дм^3$.

0,1*М* розчин HCl готують з більш міцного розчину хлоридної кислоти, але не з концентрованого розчину її, оскільки така хлоридна кислота «димить»

на повітрі. Для приготування розчину можна брати хлоридну кислоту, приготовлену розведенням концентрованої водою (1:2).

Методика приготування 0,1*M* розчину HCl:

1. Визначають ареометром густину наявного міцного розчину хлоридної кислоти (приклад: ρ (HCl (р)) = 1,100 г/см^3 або г/мл).

2. Знаходять у довіднику масову частку речовини гідроген хлориду в цьому розчині хлоридної кислоти при визначеній густині: (приклад: w(%)(HCl) = 20).

3. Розраховують об'єм водного розчину цієї кислоти, необхідний для приготування 50 см^3 0,1*M* розчину HCl:

Приклад розрахунку:

$$V(HCl) = \frac{36{,}5г/моль \cdot 0{,}1моль \cdot 50см^3 \cdot 100\%}{1000см^3 \cdot 1{,}100г/см^3 \cdot 20\%} = 0{,}8см^3 .$$

Оскільки $f_{екв}$(HCl) = 1, то молярна маса речовини еквівалента гідроген хлориду (HCl) дорівнює молярній масі речовини гідроген хлориду, тобто M(HCl) = 36,5 г/моль.

4. Відміряють трохи більше (на 0,2−0,4 см^3), ніж розрахований об'єм розчину хлоридної кислоти (піпеткою за допомогою груші), переносять у мірну колбу з пробкою, доводячи дистильованою водою до поділки 50 см^3, закривають циліндр пробкою і ретельно перемішують. Приготовлений розчин хлоридної кислоти переносять у чисту склянку з етикеткою.

Дослід 2. Приготування стандартного розчину бури ($Na_2B_4O_7$ 10 H_2O), $c_{екв}$ = 0,1 моль/л (0,1н).

Для встановлення точного значення титру та концентрації ($C_н$) робочого розчину HCl, як стандартний використовують розчин кристалогідрату натрій тетраборату, який готують за наважкою солі. Кристалогідрат натрій тетраборату відповідає вимогам до стандартів. При титруванні сильною кислотою відбувається реакція за сумарним рівнянням:

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O = 4H_3BO_3.$$

Для приготування 50 мл 0,1 н розчину бури необхідно розрахувати наважку за формулою:

$$m = c_{екв.} \cdot M_E \cdot V / 1000, \text{ г.}$$

Розраховану наважку солі зважують у бюксі на технохімічних терезах, а потім точно, на аналітичних терезах. Наважка може не точно відповідати обчисленому значенню, але достатньо до нього наближеною (±0,1 г). Масу солі визначають як різницю мас бюксу з наважкою та пустого висушеного бюксу. Результати зважувань та обчислень записують у журнал. Наважку солі кількісно переносять, користуючись лійкою, у чисту мірну колбу на 50 мл. Для розчинення солі, в мірну колбу наливають приблизно ½ об'єму дистильованої

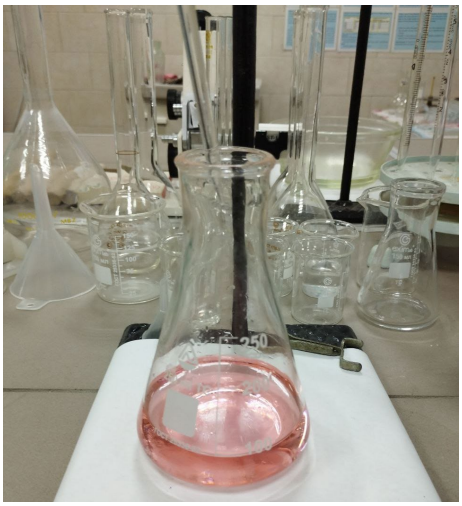
води, нагрівають на водяній бані до повного розчинення солі, потім охолоджують до кімнатної температури і доводять водою до мітки. Одержаний розчин ретельно перемішують. Значення титру та молярної концентрації одержаного розчину обчислюють за формулами:

$$T = m / V, \text{ г/мл}; \quad c_{екв} = 1000 \cdot T / M_E, \text{ моль/л},$$

$$M_E(\ Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O) = 190{,}68 \text{ г/моль}.$$

Дослід 3. Стандартизувати розчин натрій гідроксиду (або калій гідроксиду) за стандартним розчином хлоридної кислоти

Хід роботи:



У три конічні колби поміщають по 2 см^3 приготовленого розчину натрій гідроксиду (розчин готує лаборант завчасно), добавляють циліндром по 10 см^3 дистильованої води, по 1–2 краплі індикатора метилового оранжевого і титрують титрованим розчином хлоридної кислоти до рожевого кольору (Рис. 39).

Рис. 39. Титрований розчин NaOH



Проводять 3–4 титрування. Результати титрування записують у журнал.

За найближчими результатами титрування (Рис. 40) обчислюють середній об’єм титранту і молярну концентрацію речовини натрій гідроксиду у розчині.

Рис. 40. Результати титрування по нижньому меніску

Приклад:

1-ше титрування	1,96 см^3 розчину HCl	
2-ге титрування	1,98 см^3 розчину HCl	
3-тє титрування	1,94 см^3 розчину HCl	

$V_{сер}$(HCl) = 1,96 + 1,98 + 1,94/3 = 1,96 (см^3),

C(NaOH)= 0,09315 · 1,96/2 = 0,09129 (моль/дм^3).

Отже, молярна концентрація речовини натрій гідроксиду у приготовленому розчині дорівнює 0,09129 моль/дм^3.

Дослід 4. Визначення вмісту натрій гідроксиду в розчині невідомої концентрації.

Цей дослід виконується як контрольна задача. У мірній колбі на 50 мл одержують аліквоту дослідного розчину натрій гідроксиду, розбавляють доводячи до мітки та аналізують. Для титрування відбирають піпеткою аліквоту 10 мл. Титрування виконують у присутності метилового оранжевого. Обчислення здійснюють за результатом, знайденим як середнє арифметичне трьох найближчих, розбіжність яких не повинна перевищувати 0,05 мл.

За результатом титрування обчислюють концентрацію досліджуваного розчину та масу натрій гідроксиду у вихідному розчині. В обчисленнях необхідно користуватись значеннями $c_{екв}$(HCl), T(HCl), T(HCl/NaOH):

$$c_{екв.}(NaOH) \cdot V_a(NaOH) = c_{екв}(HCl) \cdot V(HCl),$$

$$c_{екв.}(NaOH) = c_{екв.}(HCl) \cdot V(HCl) / V_a(NaOH),$$

$$m(NaOH) = c_{екв.}(NaOH) \cdot M_E((NaOH) \cdot V_k / 1000, \text{ г}$$

$$\text{або } m(NaOH) = T(HCl/NaOH) \cdot V(HCl) \cdot V_к / V_a(NaOH), \text{ г}$$

де V(HCl) – об’єм хлоридної кислоти за результатами титрування, мл;

V_a(NaOH) − аліквота досліджуваного розчину NaOH, мл;

$V_к$ – об’єм мірної колби, що містить досліджуваний розчин, мл.

Оформлення та порядок подання звіту лабораторної роботи:

Після виконання лабораторної роботи необхідно:

1. Занести всі отримані експериментальні дані у таблицю.
2. Провести відповідні розрахунки.
3. Виконана і оформлена лабораторна робота подається здобувачем вищої освіти викладачу на перевірку.

Питання для самоконтролю:

1. Класифікація титриметричних методів аналізу.
2. Методика приготування розчинів заданої концентрації.
3. Розрахунки в титриметрчному аналізі.
4. Використання індикаторів в титриметричному аналізі.
5. Розрахуйте масову частку нітратної кислоти в розчині, 1 л якого містить 224 г HNO_3, густина розчину 1,12 г/л.
6. Для приготування 500 мл розчину калій гідроксиду, взяли 141 г калій гідроксиду і 464 г води. Визначте масову частку й густину розчину, що отримали.

7. Визначте масу боратної кислоти, яку треба розчинити в 1 л води, щоб отримати розчин із масовою часткою кислоти 3 %.

8. Визначте масу води, у якій треба розчинити 2 г натрієвої селітри $NaNO_3$, щоб отримати розчин для поливу кімнатних рослин із масовою часткою селітри 0,1 %.

9. Визначте масову частку (у %) розчину хлоридної кислоти; густина розчину 1,01 г/мл, молярна концентрація хлороводню 0,1 моль/л.

Лабораторна робота V

ОКИСНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРІЯ

Мета: Оволодіти практично методами окисно-відновного титрування та використанням закону еквівалентів для стандартизації розчинів та вмісту окремих іонів; набуття навиків ведення хімічного експерименту формує спостережливість, кмітливість, зосередженість під час роботи, що є необхідними в подальшій професійній діяльності спеціалістів-біотехнологів.

Прилади та матеріали:

1. Штативи.
2. Мірний циліндр.
3. Бюретки (25 мл).
4. Мірні піпетки (2; 5; 10 мл).
5. Конічні колби (250 мл).
6. Кристалізатори.
7. Фільтрувальний папір.
8. Розчини кислот ($H_2C_2O_4$) і основ (NaOH).
9. Розчин $KMnO_4$.

І. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

Методи окисно-відновного титрування ґрунтуються на окисно-відновних реакціях, пов’язаних з перенесенням електронів від однієї реагуючої речовини (відновника) до іншої (окисника). Методи окисно-відновного титрування використовують у кількісному визначенні відновників, окисників та речовин, які не мають окисно-відновних властивостей, але взаємодіють з окисником чи відновником в еквівалентних співвідношеннях. Реакції, що лежать в основі методів окисно-відновного титрування, повинні відповідати загальним вимогам

до реакцій титриметричного аналізу. Однак, особливостями окисно-відновних реакцій є багатостадійність, вони часто проходять зі швидкістю, недостатньою для титриметричних визначень, значна кількість окисновідновних реакцій є оборотними. Змінюючи умови проведення титрування (зміна концентрації гідроген-іонів як середовища, зміна концентрації відновника чи окисника застосуванням зворотного титрування або титрування замісника, зміна температури, використання каталізатора тощо) можна істотно зменшити недоліки окисно-відновних реакцій. Визначення кінцевої точки титрування в редоксметрії здійснюють безіндикаторним методом (наприклад, в перманганатометрії), за допомогою специфічних індикаторів (крохмаль, амоній тіоціанат) або редокс-індикаторів (фероїн, дифеніламін, дифеніламінсульфокислота тощо). Редоксіндикатори – це індикатори, які помітно і оборотно змінюють свій колір в залежності від зміни окисно-відновного потенціалу системи. Методи окисно-відновного титрування базуються на окисно-відновних реакціях. Ці методи класифікують в залежності від того, який **робочий стандартний розчин** окисника чи відновника використовується:

- перманганатометрія – метод, заснований на реакціях окиснення калію перманганатом $KMnO_4$;

- йодиметрія – метод, заснований на реакціях окиснення йодом або відновлення I^--іонами;

- дихроматометрія – метод, заснований на реакціях окиснення калію дихроматом $K_2Cr_2O_7$;

- броматометрія – метод, заснований на реакціях окиснення калію броматом $KBrO_3$.

Перманганатометрія

Перманганатометрія – це метод окисно-відновного титрування, в якому використовується стандартний розчин $KMnO_4$ для визначення сполук, які мають відновні властивості. В залежності від pH середовища продукти відновлення перманганат-іонів можуть бути різними. Наприклад:

- кисле середовище:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \ (E^0 = 1{,}51 \text{ В});$$

- слаболужне або нейтральне середовище:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2\downarrow + 4OH^- \ (E^0 = 0{,}69 \text{ В});$$

бурий осад

- сильнолужне середовище:

$$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$$ – розчин зеленого забарвлення.

Для титриметричного аналізу краще всього використовувати кисле середовище, тому що продуктом відновлення є солі Mn^{2+}, які не мають

забарвлення (на відміну від $MnO_2\downarrow$ і MnO_4^{2-}), на фоні якого яскраво видно забарвлення розчину, спричинене надлишковою краплею титранту ($KMnO_4$).

Необхідне середовище створюється за допомогою розчину **H_2SO_4**. Фіксування кінцевої точки титрування проводиться безіндикаторним методом, тому що $KMnO_4$ має фіолетове забарвлення.

Титрант – 0,1М розчин **$KMnO_4$** – готують як вторинний стандартний розчин і стандартизують його за стандартними речовинами:

$H_2C_2O_4$ – щавелева кислота;

$Na_2C_2O_4$ – натрій оксалат;

As_2O_3 – арсену(III) оксид;

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – сіль Мора.

Перманганатометричним методом можна визначити ряд відновників: H_2O_2, NO_2^-, $C_2O_4^{2-}$, Fe^{2+} та ін.; Ca^{2+} в різних препаратах; MnO_2, PbO_2, $K_2Cr_2O_7$ і інші окисники методом зворотнього титрування.

ІІ. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. На титрування 4,025 г $Na_2C_2O_4$ витрачається 25 мл розчину $KMnO_4$. Розрахуйте: а) титр розчину $KMnO_4$; б) умовну масову концентрацію $KMnO_4$ за $Na_2C_2O_4$; в) молярну концентрацію розчину $KMnO_4$; г) молярну концентрацію еквівалентів розчину $KMnO_4$.

Розв'язування. Процес титрування описується рівнянням хімічної реакції:

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O;$$

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2\uparrow$$

$$T_{KMnO_4/Na_2C_2O_4} = \frac{m(Na_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)} = \frac{4{,}025}{25} = 0{,}161 г/мл$$

Оскільки в напівреакції оксалат-іон $C_2O_4^{2-} - 2e = 2CO_2$ віддає 2 електрони, то z = 2:

$$M(\frac{1}{z}Na_2C_2O_4) = \frac{M(Na_2C_2O_4)}{2} = \frac{134}{2} = 67 г/моль,$$

$$C(\frac{1}{z}KMnO_4) = \frac{T \cdot 1000}{M} = \frac{0{,}161 \cdot 100}{67} = 2{,}4 моль/л.$$

MnO_4^- в напівреакції $MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$ приєднує 5 електронів (z = 5), то

$$M(\frac{1}{z}KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{5} = \frac{158{,}038}{5} = 31{,}61 г/моль,$$

$$T(KMnO_4) = \frac{C(\frac{1}{z}KMnO_4) \cdot M(\frac{1}{z}KMnO_4)}{1000} = \frac{2{,}4 \cdot 31{,}61}{1000} = 0{,}07 г/мл,$$

$$C(KMnO_4) = \frac{n(KMnO_4)}{V} = \frac{m(KMnO_4)}{M(KMnO_4) \cdot V} = \frac{T(KMnO_4) \cdot 1000M}{M(KMnO_4)} = \frac{0{,}07 \cdot 1000}{158{,}038} = 0{,}443 моль/л.$$

Відповідь: T($KMnO_4$) = 0,07 г/мл; T($KMnO_4/Na_2C_2O_4$) = 0,161 г/мл; C($KMnO_4$) = 0,443 моль/л.

Приклад 2. Розрахуйте масу наважки $K_2Cr_2O_7$, яку необхідно взяти для приготування 1,5 л 0,1021н розчину $K_2Cr_2O_7$. Розчин призначений для окисно-відновного титрування.

Розв'язування. Масу наважки для приготування розчину заданої концентрації та об'єму розрахуємо за рівнянням:

$$m_i = \frac{C_{H,i} \cdot V_i \cdot M_{e,i}}{1000}.$$

Оскільки реактив призначений для окисно-відновного титрування, то молярну масу еквівалента $K_2Cr_2O_7$ обчислимо, виходячи з рівняння

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

$$M_{e,K_2Cr_2O_7} = \frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{n} = \frac{294}{6} = 49 г/моль\text{-}екв.$$

Тоді $$m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{0{,}1021 \cdot 1500 \cdot 49}{1000} = 7{,}5 г.$$

Відповідь: m ($K_2Cr_2O_7$) = 7,5 г.

III. ПОРЯДОК ТА МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ ЗАВДАНЬ:

Дослід 1. Приготувати 50 см^3 первинного стандартного розчину оксалатної кислоти з молярною концентрацією речовини еквівалента $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 0,1 моль/дм^3.

Хід роботи

1. Записують рівняння реакції оксалатної кислоти з калій тетраоксоманґанатом(VII) і визначають $f_{екв}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$ та молярну масу речовини еквівалента оксалатної кислоти.

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O,$$

$$H_2C_2O_4 - 2e = 2CO_2 + 2H^+,$$

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O,$$

$$\Delta z(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 2,\ f_{екв}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 1/2,$$

$$\Delta z\ (KMnO_4) = 5,\ f_{екв}(KMnO_4) = 1/5,$$

$$M(1/2\ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 1/2M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 1/2 \cdot 126{,}06 г/моль = 63{,}03 г/моль.$$

2. Розраховують наважку речовини $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$:

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = \frac{63{,}03 \cdot 0{,}1 \cdot 50}{1000} = 0{,}32г$$

3. Взяття наважки $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Дещо більшу, ніж розрахована, наважку $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ зважують на технохімічних вагах (з точністю до 0,01 г), а потім точно – на аналітичних вагах. Наважку оксалатної кислоти висипають через лійку в раніше приготовлену мірну колбу з дистильованою водою (половина колби), а бюкс із залишками речовини знову зважують на аналітичних вагах.

а) маса бюкса з речовиною $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	
б) маса бюкса з залишками речовини $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	
в) маса речовини $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	

4. Готують стандартний розчин оксалатної кислоти. Після повного розчинення кристалів оксалатної кислоти змивають лійку дистильованою водою, доливають води до риски і розчин добре перемішують.

5. Розраховують поправочний коефіцієнт до молярної концентрації речовини еквівалента оксалатної кислоти у приготовленому розчині

$$K = \frac{m_{практ}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{m_{розрахов}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}.$$

Дослід 2. Стандартизувати розчин калій тетраоксоманганату(VII) за оксалатною кислотою.

Хід роботи

1. Підготовка бюретки до титрування. Заповнення мікробюретки розчином $KMnO_4$.

2. Підготовка розчину оксалатної кислоти до титрування.

У три конічні колби для титрування поміщають по 3 $см^3$ приготовленого стандартного розчину оксалатної кислоти, додають по 3 $см^3$ *1М* розчину сульфатної(VI) кислоти, 8–10 $см^3$ дистильованої води і вміст кожної колби по черзі нагрівають на електричній плитці до 90 °С. Нагрівати вміст колби до кипіння не можна, оскільки за цих умов оксалатна кислота внутрішньо молекулярно окиснюється-відновлюється:

$$H_2C_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O.$$

Сам розчин $KMnO_4$ при доливанні до сильно гарячого розчину оксалатної кислоти теж внутрішньомолекулярно окиснюється – відновлюється:

$$2KMnO_4 = O_2 + MnO_2 + K_2MnO_4.$$

3. Проведення титрування.

Гарячу суміш у колбі титрують розчином $KMnO_4$. Перші добавлені 1–2 краплі $KMnO_4$ повільно знебарвлюються при перемішуванні, а додані наступні порції титранту відновлюються швидше, оскільки утворені манган(II)-катіони каталізують реакцію окиснення оксалатної кислоти $KMnO_4$. Отже, реакція оксалатної кислоти з $KMnO_4$ є автокаталітичною. Тому спочатку титрують повільно до нагромадження у розчині Mn^{2+}-іонів, після чого швидкість титрування збільшують.



Рис. 41. Титрування $H_2C_2O_4$ розчином $KMnO_4$

Титрують до появи незникаючого (1 хв) слабко-рожевого кольору (Рис. 41). Проводять 3–4 титрування до одержування відтворюваних результатів, на основі чого знаходять середнє значення величини об'єму розчину титранту $KMnO_4$ – $V_{сер}(KMnO_4)$.

1-ше титрування	
2-ге титрування	
3-тє титрування	

4. Розрахунок молярної концентрації речовини еквівалента титранту:

$$(1/5KMnO_4) = \frac{c(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{V_{сер}(KMnO_4)}$$

Оформлення та порядок подання звіту лабораторної роботи:

Після виконання лабораторної роботи необхідно:

1. Занести всі отримані експериментальні дані у таблицю.
2. Провести відповідні розрахунки.
3. Виконана і оформлена лабораторна робота подається здобувачем вищої освіти викладачу на перевірку.

Питання для самоконтролю:

1. Класифікація титриметричних методів аналізу.
2. Методика приготування розчинів заданої концентрації.
3. Розрахунки в окисно-відновному аналізі.
4. Використання індикаторів в окисно-відновному аналізі.
5. Розрахувати масу речовини, що знаходиться в 100 мл 0,2М розчину $NaHCO_3$.
6. Яку наважку KOH, необхідно взяти, щоб приготувати 5 л 0,2н розчину.

7. Розрахувати кількість моль-еквівалентів (n), що міститься: а) в 1,1688 г NaCl; б) в 100 мл 0,2М розчину NaCl.

Лабораторна робота VI

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Мета: Оволодіти практично методами титрування з використанням закону еквівалентів для визначення катіонів металів; набуття навиків ведення хімічного експерименту активізує дослідницьку діяльність студентів, що сприяє формуванню наукового мислення, використання отриманих знань у професійній діяльності спеціалістів-біотехнологів.

Прилади та матеріали:

1. Штативи.
2. Мірний циліндр.
3. Бюретки (25 мл).
4. Мірні піпетки (2; 5; 10 мл).
5. Конічні колби (250 мл).
6. Кристалізатори.
7. Фільтрувальний папір.
8. Розчини кислот.
9. Розчин ЕДТА.
10. Ацетатний буфер.
11. Еріохром чорний.

І. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

Цей метод ще називають *хелатометрія*. Він заснований на утворенні внутрішнкомплексних сполук (хелатів) металів зі спеціальними органічними комплексоутворюючими реактивами – амінополікарбоновими кислотами (комплексонами). Хоча число різних комплексонів у цей час становить не одну сотню, під терміном «комплексонометричне титрування» звичайне мають на увазі титрування солями етилендиамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА), найчастіше розчином її двозаміщеної натрієвої солі $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (комплексон ІІІ), широко відомий під назвою трилон Б. Титранти утворюють з катіонами ряду металів (Ca, Sr, Ba, Mg, Al, Cu, Zn та ін.) комплексні сполуки. Кінцеву точку титрування визначають візуально з використанням металохромних індикаторів.

Металоіндикатори – це органічні барвники (мурексид, еріохром чорний Т, еріохром синьо-чорний Б, цинкон тощо), що утворюють з досліджуваними

іонами розчинні у воді, забарвлені комплексні сполуки, менш стійкі, ніж комплекси катіона металу з трилоном Б. При цьому комплекс катіона з індикатором і вільний індикатор мають різне забарвлення:

$$\underset{\text{(забарвлення I)}}{H_2Ind^-} + Me^{2+} \rightarrow \underset{\text{(забарвлення II)}}{[MeInd]^-} + 2H^+.$$

При прямому комплексонометричному титруванні до досліджуваного розчину додають металоіндикатор, який утворює з іонами, що визначають, комплексну сполуку, яка має певне забарвлення. Наприкінці титрування комплекс катіонів металу з індикатором руйнується та утворюється безбарвний, дуже стійкий комплекс катіонів з трилоном Б, а до розчину потрапляють іони вільного індикатора:

$$\underset{\text{(забарвлення II)}}{[MeInd]^-} + H_2L^{2-} \rightarrow \underset{\text{(забарвлення I)}}{[MeL]^{2-}} + H_2Ind^-.$$

Кінцеву точку титрування визначають за власним забарвленням індикатора (забарвлення I).

Деякі металоіндикатори у водному розчині нестійкі, тому їх застосовують у вигляді сухих сумішей, ретельно розтираючи у порцеляновій ступці індикатор із сухими речовинами NaCl або KCl кваліфікації х.ч. у співвідношенні 1:100 або 1:200. Для титрування беруть сухою скляною паличкою 20–30 мг цієї суміші на 100 $см^3$ розчину, який титрують.

Металохромні індикатори утворюють у водних розчинах з іонами металу забарвлені комплекси, менш міцні, ніж комплекс металу з трилоном Б. Стійкість комплексів катіонів металів з трилоном Б значною мірою залежить від pH-середовища. Більшість катіонів у кислому середовищі не утворює стійких комплексів, тому визначення проводять у присутності аміачного буферного розчину (pH 8–9). За методом прямого титрування досліджувані іони у присутності металохромного індикатора та буферного розчину титрують розчином трилону Б. Цим способом визначають іони Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} та ін.

Умови комплексонометричних визначень

1. Реакції комплексоутворення повинні перебігати швидко, кількісно та стехіометрично, щоб поблизу точки еквівалентності досліджувані катіони було практично повністю зв’язано в комплекс. Константа нестійкості утворених комплексів повинна бути малою величиною.

2. Досліджувані іони повинні утворювати з металоіндикатором менш стійкі комплекси, ніж їх комплекси з трилоном Б.

3. Комплексонометричне титрування необхідно проводити при певному значенні pH.

У процесі титрування при взаємодії катіонів з трилоном Б у розчин потрапляють іони гідрогену H^+, внаслідок чого pH розчину знижується, що призводить до зсуву рівноваги реакції комплексоутворення ліворуч. Для підтримування певного значення pH середовища титрування слід проводити у присутності буферних розчинів. Більшість катіонів титрують розчином трилону Б в присутності амоніачного буферного розчину ($NH_4OH + NH_4Cl$) при pH = 9,2.

Дуже стійкі комплекси з трилоном Б утворюють катіони Fe^{3+}, Sn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} та багато інших. Деякі з них можна визначати у кислому середовищі. При цьому катіони, що утворюють менш стійкі комплекси, не заважають визначенню.

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. На титрування наважки $MgSO_4$ масою 0,3124 г витратилось 11,50 $см^3$ розчину трилону Б з титром 0,06285 г/$см^3$. Обчислити *w* (%) $MgSO_4$ у досліджуваному зразку.

Розв'язання:

1) $C_{тр.Б} = \dfrac{T_{тр.Б} \cdot 1000}{E_{тр.Б}} = \dfrac{0{,}06285 \cdot 1000}{372} = 0{,}1689(моль/дм^3)$,

2) $w(\%)MgSO_4 = \dfrac{C_{тр.Б} \cdot E_{MgSO_4} \cdot V_{тр.Б} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{MgSO_4}} = \dfrac{0{,}1689 \cdot 120 \cdot 11{,}5 \cdot 100\%}{1000 \cdot 0{,}3124} = 74{,}61\%$.

Відповідь: 74,61 %.

Приклад 2. Визначити твердість досліджуваної води, якщо на титрування 50,00 $см^3$ її витратилось 4,2 $см^3$ 0,1М (К = 1,22) розчину трилону Б.

Розв'язання:

$$T_{води} = \frac{C_{тр.Б} \cdot K \cdot V_{тр.Б} \cdot 1000}{V_{води}} = \frac{0{,}1 \cdot 1{,}22 \cdot 4{,}2 \cdot 1000}{50} = 10{,}25\ (ммоль/дм^3)$$

***Відповідь**:* $T_{води}$= 10,25 ммоль/$дм^3$ (вода тверда).

За твердістю вода буває:

- *дуже м'яка* – Т = 0–1,5 ммоль/$дм^3$ Ca^{2+}, Mg^{2+};
- *м'яка* – Т = 1,5–4 ммоль/$дм^3$;
- *середньої твердості* – Т = 4–8 ммоль/$дм^3$;
- *тверда* – Т = 8–12 ммоль/$дм^3$;
- *дуже тверда* – Т > 12 ммоль/$дм^3$.

III. ПОРЯДОК ТА МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ ЗАВДАНЬ:

Дослід 1. Визначення загальної твердості води.

Хід роботи

Визначити загальну твердість (ЗТ) води. Для цього піпеткою перенести в колбу для титрування 25 см^3 водопровідної води, додати 5 мл аміачної буферної суміші (мірний циліндр на 10 мл) та 5–7 крапель індикатора еріохрому чорного Т. Вміст колби титрувати розчином ЕДТА з встановленою концентрацією до переходу з кольору з червоного вина в синій (Рис. 42). В кінці титрування розчин ЕДТА повільно додають по одній краплі, щоб червоний відтінок розчину повністю зник. Титрування повторюють до отримання трьох результатів, що збігаються, розраховують середній об'єм ЕДТА ($V_{ЗТ}$).



Рис. 42. Титрування розчином ЕДТА з використанням еріохрому чорного Т

Дослід 2. Визначити постійну твердість води.

Хід роботи

Визначити постійну твердість води (ПТ). Для цього 100 см^3 водопровідної води кип'ятити протягом 10 хв, відфільтрувати утворений осад, до 25 мл фільтрату додати 5 см^3 аміачної буферної суміші, 5–7 крапель індикатора і титрувати робочим розчином ЕДТА Б так само, як і при визначенні загальної твердості. За результатами трьох титрувань, що збігаються, знайти середній об'єм ЕДТА (V ПТ).

Результати титрувань занести до Таблиці 21.

Таблиця 21

Номер титрування	V(H_2O), см^3	С(ЕДТА), моль/л	V(ЕДТА/ЗТ), см^3	V(ЕДТА)/ПТ), см^3
1	25			
2	25			
3	25			

$$ЗТ = \frac{2C(ЕДТА) \cdot V(ЕДТА / ЗТ) \cdot 1000}{V(H_2O)} \quad (1)$$

$$ПТ = \frac{2C(ЕДТА) \cdot V(ЕДТА / ПТ) \cdot 1000}{V(H_2O)} \quad (2)$$

$$ТТ = ЗТ - ПТ, \quad (3)$$

де ЗТ – загальна твердість води, ммоль/л;

С(ЕДТА) – молярна концентрація ЕДТА, моль/л;

V(ЕДТА) – об'єм титранту, що використаний на титрування, $см^3$.

$V(H_2O)$ – об'єм води, взятої для аналізу;

ТТ – тимчасова твердість.

Множники 2 і 1000 введені у формулу для розрахунку загальної твердості води з метою отримання кінцевого результату в вигляді сумарного числа ммоль еквівалентів іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} (множник 2) в 1 л води (множник 1000).

Оформлення та порядок подання звіту лабораторної роботи:

Після виконання лабораторної роботи необхідно:

1. Занести всі отримані експериментальні дані у таблицю.
2. Провести відповідні розрахунки .
3. Виконана і оформлена лабораторна робота подається здобувачем вищої освіти викладачу на перевірку.

Питання для самоконтролю:

1. Описати особливості використання методів комплексонометричного титрування.
2. Методика приготування розчинів заданої концентрації в комплекснометричному титруванні.
3. Розрахунки в комплекснометричному аналізі.
4. Використання індикаторів в комплексонометричному аналізі.
5. Описати будову та властивості ЕДТА.
6. Чому дорівнює постійна твердість $Т_п$ води, в 1 л якої міститься 0,204 г хлориду кальцію. Яку масу соди необхідно додати до 0,5 $м^3$ цієї води, щоб усунути її твердість.

Лабораторна робота № 7

ФОТОЕЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРІЯ

Мета: Засвоїти основні теоретичні поняття світлопоглинання закону Бугера-Ламберта-Бера, навчитись практично застосовувати колориметрію для кількісного визначення вмісту іонів в розчинах.

Прилади та матеріали:

1. Фотоелектроколориметр.
2. Мірні колби на 50 мл (6 шт.)
3. Мірні піпетки (2; 5; 10, 25 мл).
4. Розчин $CuSO_4$.

5. Кристалізатор.
6. Фільтрувальний папір.

І. ТЕОРЕТИЧНИЙ КОМЕНТАР

Фотоколориметричний аналіз вивчає світлопоглинання потоку світлової енергії різними речовинами.

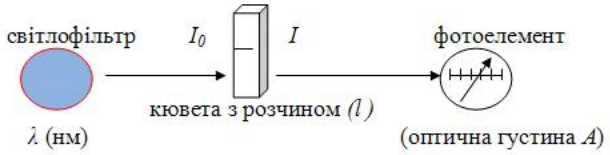


Рис. 43. Схема фотоелектроколориметричного визначення

В основу методу покладений об'єднаний закон світлопоглинання – закон Бугера-Ламберта-Бера.

Закон Бугера-Ламберта: якщо досліджувана речовина однорідна, а паралельний світловий потік падає перпендикулярно до її поверхні, то інтенсивність світла I, що пройшло крізь шар речовини товщиною l, дорівнює:

$$I = I_0 \, exp(-kl),$$

де I_0 – інтенсивність світла, яке падає на речовину;

k – монохроматичний коефіцієнт поглинання.

Для характеристики поглинальної здатності використовується оптична густина $D = ln(I_0/I)$, $D = kl$, а також коефіцієнт пропускання $T = I/I_0$. Коефіцієнт k залежить від довжини хвилі світла.

Закон Бера: коефіцієнт поглинання пропорційний концентрації молекул речовини, яка поглинає, рівномірно розподілених між молекулами речовини, яка не поглинає (розчинника):

$$k_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c,$$

де k_λ – монохроматичний коефіцієнт поглинання;

ε_λ – молярний монохроматичний показник поглинання;

c – молярна концентрація ([c] = моль/м^3; [ε_λ] = м^{2}моль; [k_λ] = м$^{-1}$).

Об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$\boldsymbol{I = I_0 \, exp(-\varepsilon cl) \text{ або } D = \varepsilon cl.}$$

Оптична густина прямопропорційна молярному коефіцієнту поглинання ε, концентрації поглинаючої речовини C і товщині шару розчину l.

Якщо розчин підпорядковується закону Бугера-Ламберта-Бера, то графік, який виражає залежність оптичної густини **D** від концентрації, буде прямою лінією, що йде з початку координат (Рис. 44). Якщо ж розчин цьому закону не підпорядковується, то прямолінійність порушується.

Використовуючи ці закони, можна визначати концентрацію речовини, а при УФ-спектроскопії значення для максимуму смуги поглинання є додатковою інформацією для ідентифікації речовини.

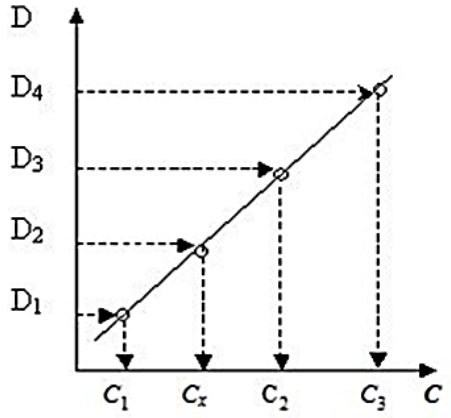
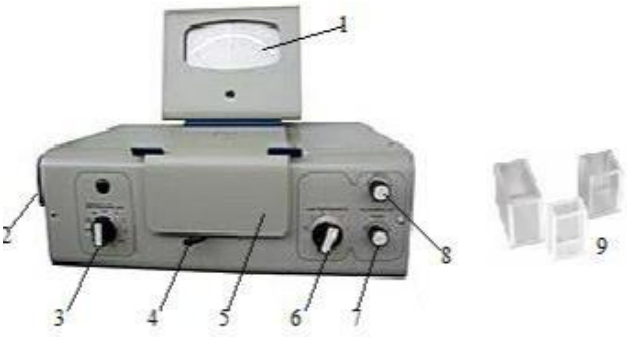


Рис. 44. Графік залежності оптичної густини від концентрації розчину

Інтенсивність світла, яке пройшло крізь розчин, змінюється не тільки при зміні концентрації і товщини шару розчину, але й при зміні інтенсивності світлового потоку, який входить у розчин. При фотоколориметричних визначеннях інтенсивність світла, котре пройшло через розчин, можна визначити за силою фотоструму. Ці визначення проводять у фотоколориметрах.

У фотоелектроколориметрії використовують прилади фотоелектроколориметри, за допомогою яких вимірюють величину оптичного поглинання розчину (Рис. 45).



1 – мікроамперметр;
2 –освітлювач;
3 – перемикач світлофільтрів;
4 – перемикач кювет;
5 – кришка кюветного відділення;
6 – ручка «чувствительность»;
7 – ручка «установка «100» грубо»;
8 – ручка «точно»;
9 – кювети.

Рис. 45. Фотоелектроколориметр КФК-2

До приладу додається набір кювет однакової висоти, але різної ширини – довжини оптичного шляху (*l, h – мм*). Величина оптичної густини розчину, виміряного на приладі в кюветах з різною товщиною шару буде різною. Якщо розчин має інтенсивне забарвлення, використовують кювету з малою товщиною шару (1–5 *мм*), слабке забарвлення – з більшою товщиною шару (30–50 *мм*). Розчини наливають не менше об'єму, зазначеного на кюветі рискою. Кювети повинні бути чистими і розташовуватися у кюветному

відділенні на однаковій відстані від світлофільтра; їх беруть за бокові стінки, через які не буде проходити світловий потік.

Всі прилади мають набір світлофільтрів. Світлофільтр пропускає певну частину спектру світлового потоку. Він застосовується для виявлення області спектра, яка максимально поглинається речовиною. Світлофільтр підбирають експериментально. З цією метою готують забарвлений розчин з мінімальною концентрацією і спостерігають його поглинання при обраній кюветі з різними світлофільтрами. Для роботи обирають той світлофільтр, при якому спостерігається максимальне поглинання розчину з найбільшою величиною оптичної густини. Оптичну густину стандартного та досліджуваного розчинів завжди вимірюють по відношенню до *розчину порівняння,* яким може бути розчинник.

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. При якій оптимальній товщині кювети необхідно проводити фотометрування забарвленого розчину солі феруму з молярним коефіцієнтом світлопоглинання $4 \cdot 10^3$ дм^3/см·моль, якщо в 50 см^3 цього розчину міститься 0,05 мг феруму. Оптимальне значення оптичної густини дорівнює 0,46.

Розв'язання:

1) Використовуючи закон Бугера-Ламберта-Бера $D=\varepsilon \cdot l \cdot c,$ виражаємо товщину кювети $l = \frac{D}{\varepsilon \cdot c}$, де C *– молярна концентрація* (моль/дм^3).

2) Знаходимо молярну концентрацію розчину феруму:

$$C = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0{,}05 \cdot 10^{-3}\,г}{56 г/моль \cdot 0{,}05 л} = 1{,}7 \cdot 10^{-5}\,моль/л\,.$$

3) Обчислюємо товщину кювети:

$$l = \frac{0{,}46}{4 \cdot 10^3\,л/см \cdot моль \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-5}\,моль/л} = 6{,}8 см\,.$$

Відповідь: необхідна товщина кювети 7 см.

Приклад 2. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу, який утворюється при взаємодії дихромат-аніонів з дифенілкарбазидом, дорівнює $2{,}7 \cdot 10^4$. Яку найменшу масу дихромат-іонів можна визначити фотометрично за допомогою дифенілкарбазиду при використанні кювет з товщиною шару $l = 5$ см, якщо мати на увазі, що результати фотометричних визначень є найточнішими при D = 0,3–0,7, а мінімальний об'єм розчину для фотометрування – 20 см^3?

Розв'язання:

Із закону Бугера-Ламберат-Бера розраховуємо концентрацію дихромат-іонів (для мінімальної оптичної густини D = 0,3):

$$C = \frac{D}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0{,}3}{2{,}7 \cdot 10^4 \, л/см \cdot моль \cdot 5см} = 2 \cdot 10^{-6} \, моль/дм^3 .$$

У Обчислюємо масу дихромат-іонів у розчині об'ємом 20 см^3:

$m = C \cdot M \cdot V = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л $\cdot$ 216 г/моль $\cdot$ 0,02 л = 8,64 $\cdot 10^{-6}$ г = 0,00864 мг.

Відповідь: найменша маса дихромат-іонів, яку можна визначити фотометрично в 20 см^3 розчину становить 0,00864 мг.

III. ПОРЯДОК ТА МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ ЗАВДАНЬ:

Приготування розчину порівняння (нульовий розчин)

Як нульовий розчин використовується дистильована вода.

Приготування стандартного розчину сульфату міді(II) – вихідного розчину з концентрацією катіонів міді Cu^{2+} 1,0 г/л.

Наважку мідного купоросу $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ масою 3,929 г переносять в мірну колбу на 100,0 мл, розчиняють у половинній за об'ємом кількості води, добавляють 0,5 мл концентрованої сульфатної кислоти і доводять дистильованою водою до поділки.

Побудова калібрувального графіка. У пронумеровані мірні колби на 50 мл поміщають, використовуючи бюретку (або піпеткою), послідовно по 25; 20; 15; 10; 5; 2,5 мл стандартного розчину сульфату міді(II) і доводять об'єм в колбах дистильованою водою до поділки (Рис. 46). Вміст колб перемішують. Одну кювету заповнюють розчином порівняння, другу – розчином із мірної колби № 1.



Рис. 46. Розчини $CuSO_4$ для побудови калібрувального графіка

При роботі з кюветою її заповнюють вище від мітки і старанно витирають бічні поверхні фільтрувальним папером. Не можна торкатися пальцями поверхні кювети нижче від мітки.

Вимірюють оптичну густину розчинів у кюветах із товщиною шару 2 см при довжині хвилі 640 нм. Обчислюють концентрацію катіонів міді(II) в кожному розчині і заносять значення в Таблицю 22.

Таблиця 22

№ колби	Вміст Cu^{2+}, мг у 50 мл	Оптична густина, D
1		
2		
3		
4		
5		
6		

У такий спосіб вимірюють оптичну густину всіх приготовлених розчинів. На міліметровому папері будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис вміст Cu^{2+}мг у 50 мл, а на осі ординат – величину оптичної густини D.

Визначення іонів Cu^{2+} ***у розчині.*** Одержують у викладача досліджуваний розчин і визначають його оптичну густину D_x в тій же кюветі, що і калібровочні розчини, і за тією ж методикою. За калібрувальним графіком визначають уміст міді в досліджуваному розчині.

Оформлення та порядок подання звіту лабораторної роботи:

Після виконання лабораторної роботи необхідно:

1. Занести всі отримані експериментальні дані у таблицю.

2. Провести відповідні розрахунки.

3. Виконана і оформлена лабораторна робота подається здобувачем вищої освіти викладачу на перевірку.

Питання для самоконтролю:

1. Молекулярний спектральний аналіз.

2. Молекулярна абсорбційна спектроскопія. Фотометричні методи аналізу, їх класифікація.

3. Основні закони світлопоглинання, коефіцієнт поглинання. Відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера.

4. Основні оптичні властивості розчинів забарвлених сполук. Візуальні колориметричні методи аналізу.

5. Фотоелектроколориметрія. Апаратура.

6. Умови фотометричного визначення, способи знаходження концентрації досліджуваної речовини.

7. Спектрофотометрія. Апаратура.

8. Молярний коефіцієнт поглинання лікарського препарату ретинола ацетата в спиртовому розчині дорівнює $\varepsilon = 50900$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ при довжині хвилі $\lambda = 326$ нм. Розрахуйте:

а) мінімальну концентрацію c_{min} в моль/л і в г/мл ретинолу ацетату в спиртовому розчині, яку ще можна визначити фотометричними методами;

б) оптимальну концентрацію в моль/л і в г/мл, при якій систематична помилка визначення ретинола ацетата – найменша. Товщина поглинаючого шару l = 1 см. Основний закон світлопоглинання виконується. Молярна маса M ретинола ацетата $C_{22}H_{32}O_2$ дорівнює 328,50 г/моль.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Тема І. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА, ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ ТА ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ І–ІІІ АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

1. Зазначити яким аналітичним ефектом супроводжується реакція виявлення катіонів калію при дії натрій гідрогентартрату?

a) утворюється білий кристалічний осад;
b) розчин набуває жовтого забарвлення;
c) утворюється білий аморфний осад;
d) утворюється бурий осад;
e) утворюється жовтий осад.

2. Який розчин використовують для зв'язування іонів гідрогену при ідентифікації іонів калію з тартратною кислотою?

a) натрій ацетату;
b) натрій гідроксиду;
c) амоніаку;
d) сульфатної кислоти;
e) хлоридної кислоти.

3. Осад якого кольору спостерігається під час виявлення катіонів калію реакцією з натрій гексанітрокобальтатом(III)?

a) жовтий осад;
b) білий осад;
c) жовте забарвлення розчину;
d) чорний осад;
e) червоний осад.

4. При проведенні реакції іонів натрію з калій гексагідроксостибіатом(V) в нейтральному середовищі утворюється осад. Укажіть колір зазначеного осаду:

a) білий;
b) червоний;
c) жовтий;
d) зелений;
e) блакитний.

5. Один із катіонів першої групи заважає виявленню інших, тому його слід виявити першим і видалити. Який це катіон?

a) NH^{4+};
b) Na^{+};
c) K^{+};
d) Li^{+};
e) Ca^{2+}.

6. При проведенні якісного систематичного аналізу суміші катіонів першої аналітичної групи, який катіон визначають на початку дослідження специфічною реакцією?

a) амонію;
b) натрію;
c) літію;
d) калію;
e) арґентуму.

7. Вказати, яка з зазначених реакцій виявлення катіонів амонію є специфічною?

a) реакція з гідроксидами лужних металів при нагріванні;
b) реакція з калій гексагідроксостибіатом(V);
c) реакція з натрій гексанітрокобальтатом(III);
d) реакція з калій тетрайодомеркуратом(II) в лужному середовищі;
e) реакція з натрій гексанітрокобальтатом(III) в кислому середовищі.

8. Необхідно ідентифікувати катіон амонію, що при цьому можна використати:

a) реактив Несслера;
b) цинкуранілацетат;
c) калій хромат;
d) реактив Чугаєва;
e) натрій сульфат.

9. Для дослідження взяті розчини, що містять суміші катіонів. В якому з розчинів містяться лише катіони II аналітичної групи?

a) Ag^{+}, Hg_2^{2+}, Pb^{2+};
b) $Hg2^{2+}$, NH^{4+}, Ag^{+};
c) Na^{+}, Pb^{2+}, Ni^{2+};
d) Na^{+}, Hg^{22+}, NH^{4+};
e) Pb^{2+}, Ag^{+}, Co^{2+}.

10. Для ідентифікації катіонів арґентуму на розчин подіяли розчином HCl, а потім розчином амоніаку. Яка сполука при цьому утворюється?

a) $[Ag(NH_3)_2]Cl$;
b) $[Ag_2(NH_3)_3]Cl$;
c) AgOH;
d) AgCl;
e) $[Ag(NH_3)_3]Cl$.

11. Розчин, отриманий після обробки гарячою водою осадів хлоридів катіонів II аналітичної групи, було оброблено розчином калій дихромату. Утворився жовтий осад, нерозчинний в ацетатній кислоті, але розчинний у лугах. Які катіони знаходяться у розчині?

a) катіони плюмбуму(II);
b) катіони барію;
c) катіони кальцію;
d) катіони арґентуму;
e) катіони меркурію(II).

12. Для відділення осаду плюмбум(II) хлориду від інших хлоридів катіонів II аналітичної групи у систематичному аналізі осад хлоридів обробляють:

a) гарячою водою;
b) розчином амоніаку;
c) розчином нітратної кислоти;
d) розчином ацетатної кислоти;
e) розчином лугу.

13. При дослідженні якісного аналізу катіонів другої аналітичної групи для розділення хлоридів арґентуму і меркурію(I) використовують розчин:

a) амоніаку;
b) натрій гідроксиду;
c) калій хлориду;
d) натрій нітрату;
e) хлоридної кислоти.

14. При проведенні систематичного ходу аналізу на розчин подіяли груповим реагентом 1 моль/л розчином H_2SO_4 у присутності етилового спирту, утворився білий осад. Катіони якої групи присутні у розчині?

a) III;
b) I;
c) II;
d) IV;
e) VI.

15. При осадженні сульфатів катіонів третьої аналітичної групи (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) з метою зменшення розчинності сульфатів у розчин додають:

a) етиловий спирт;
b) дистильовану воду;
c) бензен;
d) хлороформ;
e) аміловий спирт.

16. Який реагент дозволяє виявити катіони барію у присутності катіонів кальцію і стронцію?

a) калій хромат;
b) калій хлорид;
c) калій йодид;
d) калій нітрат;
e) натрій гідроксид.

17. До досліджуваного розчину, що містить катіони III групи, додали розчин калій хромату. Випав осад жовтого кольору, розчинний в ацетатній кислоті. Це свідчить про присутність у розчині катіонів:

a) стронцію;
b) барію;
c) кальцію;
d) меркурію;
e) арґентуму.

18. Полум’я пальника в присутності солей невідомого катіона забарвлюється в карміново-червоний колір. Який це катіон?

a) стронцію;
b) амонію;
c) натрію;
d) калію;
e) феруму(II).

19. Леткі сполуки кальцію забарвлюють безбарвне полум’я пальника в такий колір:

a) червоний;
b) жовтий;
c) фіолетовий;
d) жовто-зелений;
e) зелений.

20. Як відокремити $PbSO_4$ від суміші сульфатів III аналітичної групи катіонів в ході систематичного аналізу?

a) обробити осад 30%-вим розчином амоній ацетату;

b) перекристалізувати осад;

c) бробити осад концентрованою сульфатною кислотою;

d) обробити осад ацетатною кислотою;

e) обробити осад розчином амоніаку.

Тема II. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА, ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ ТА ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ IV–VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. До четвертої групи катіонів належать катіони Al^{3+}, Sn^{2+}, Sn(IV), As(V), As(III), Zn^{2+}, Cr^{3+}. Вкажіть груповий реагент на четверту групу катіонів:

a) розчин NaOH;

b) розчин NH_3;

c) розчин HCl;

d) розчин $H_2C_2O_4$;

e) розчин H_2SO_4.

2. Який реагент використовують для відділення катіонів IV аналітичної групи від катіонів V і VI аналітичних груп в ході аналізу їх суміші?

a) NaOH;

b) H_2SO_4;

c) дитизон;

d) NH_4OH;

e) Na_2S.

3. Для ідентифікації катіонів цинку(II) використовується розчин калій гексаціаноферату(II). Якого кольору осад при цьому утворюється?

a) білий;

b) жовтий;

c) чорний;

d) зелений;

e) червоний.

4. При дії на досліджувану суміш катіонів розчином KOH випав білий осад, що розчинився у надлишку реагенту. При дії розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ утворився білий осад. Який катіон присутній у розчині?

a) Zn^{2+};

b) Fe^{3+};

c) Ba^{2+};

d) Ca^{2+};

e) Cr^{3+}.

5. В розчині присутні катіони цинку і алюмінію. Вкажіть реагент, що дозволяє виявити в цьому розчині катіони цинку:

a) калій гексаціаноферат(II);

b) натрій гідроксид;

c) кобальт(II) нітрат;

d) надлишок 6 моль/л розчину натрій гідроксиду в присутності гідроген пероксиду;

e) сульфатна кислота.

6. Аналіз сухої речовини завжди починають з попередніх випробувань. Досліджуваний зразок має зелене забарвлення. Зробіть висновок про наявність в зразку сполуки:

a) хрому(III);
b) мангану(II);
c) кобальту(II);
d) феруму(III);
e) барію(II).

7. Які катіони IV групи знаходяться у розчині, якщо під дією розчину натрій гідроксиду утворюється забарвлений осад, розчинний у надлишку реагенту?

a) хрому(III);
b) бісмуту(III);
c) цинку;
d) мангану(II);
e) плюмбуму(II).

8. Який катіон IV аналітичної групи знаходиться в розчині, якщо при дії на нього групового реагенту розчин забарвлюється в жовтий колір (утворюється жовтий осад)?

a) Cr^{3+};
b) Zn^{2+};
c) Sn^{2+};
d) Al^{3+};
e) Sn(IV).

9. Які катіони IV аналітичної групи при нагріванні з надлишком розчину лугу і гідроген пероксиду осаду не утворюють, але надають розчину жовтого забарвлення?

a) хрому(III);
b) цинку;
c) стануму(II);
d) стануму(IV);
e) алюмінію.

10. Яку реакцію потрібно використовувати для виявлення іонів хрому(III) в ході попередніх випробувань?

a) реакцію утворення пероксохромової кислоти після попереднього окиснення хрому(III);
b) реакцію з натрій гідроксидом;
c) реакцію з калій перманганатом;
d) реакцію з розчином амоніаку;
e) реакцію з натрій гідроксидом і гідроген пероксидом.

11. До п’ятої групи катіонів належать катіони Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Sb(III), Sb(V). Груповим реагентом для п’ятої групи катіонів є розчин:

a) NaOH;
b) H_2SO_4;
c) H_2S;
d) HNO_3;
e) HCl.

12. Дослідження суміші катіонів V аналітичної групи показало, що при додаванні тіоціонат-іонів розчин забарвлюється в червоний колір. Про наявність якого катіона свідчить даний аналітичний ефект?

a) Fe^{3+};
b) Fe^{2+};
c) Mg^{2+};
d) Bi^{3+};
e) Mn^{2+}.

13. До розчину катіонів V аналітичної групи додали розчин амоній тіоціанату. Розчин забарвився в червоний колір. Які це катіони?

a) феруму(III);
b) магнію;
c) кальцію;
d) стронцію;
e) ніколу(II).

14. Яким реагентом можна відокремити катіони магнію від інших катіонів V аналітичної групи в систематичному ході аналізу?

a) насичений розчин амоній хлориду;
b) надлишок концентрованого розчину амоніаку;
c) гідроген пероксид;
d) нітратна кислота;
e) розчин лугу.

15. Які катіони V аналітичної групи відкривають реакцією гідролізу?

a) стибію(III, V) та бісмуту(V);
b) мангану(II);
c) феруму(II);
d) магнію;
e) феруму(III).

16. До V аналітичної групи катіонів належать іони Mn^{2+}. Якісні реакції для цих катіонів ґрунтуються на:

a) окисненні в кислому середовищі;
b) дії кислот;
c) взаємодії з Fe^{3+} в кислому середовищі;
d) дії лугів;
e) утворенні нерозчинних комплексів.

17. До досліджуваного розчину додали розчин натрій гідроксиду. Випав білий осад, який набув бурого забарвлення. Це свідчить про присутність у розчині:

a) катіонів мангану(II);
b) катіонів плюмбуму(II);
c) катіонів калію;
d) катіонів кальцію;

e) катіонів барію.

18. Груповим реагентом на катіони VI аналітичної групи (кислотно-основна класифікація) Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} є надлишок концентрованого розчину амоній гідроксиду. При цьому спостерігається утворення:

a) розчинних у воді амоніачних комплексних сполук;

b) гідроксидів катіонів, розчинних у кислотах;

c) забарвлених, нерозчинних у воді сполук;

d) гідроксидів катіонів, розчинних у лугах;

e) гідроксидів катіонів, нерозчинних в надлишку амоній гідроксиду.

19. При якісному аналізі в реакціях надлишку групового реагенту (розчин NH_3) з катіонами VI аналітичної групи (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}) утворюються такі сполуки:

a) металамінні комплекси;

b) гідроксиди металів;

c) основні солі металів;

d) аквакомплекси металів;

e) гідроксокомплекси металів.

20. Досліджувана суміш містить катіони Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}. За допомогою якого реагенту можна виявити катіон Ni^{2+} у цій суміші?

a) диметилгліоксиму;

b) 1-нітрозо-2-нафтолу;

c) дифенілкарбазону;

d) магнезону-1;

e) алізарину.

Тема III. АНІОНИ

1. Груповим реагентом на першу аналітичну групу аніонів є барій нітрат. Вкажіть аніони першої групи:

a) PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-};

b) BrO_3^-, Br^-, ClO_4^-;

c) CH_3COO^-, S^{2-}, I^-;

d) NO_3^-, NO_2^-, $HCOO^-$;

e) Cl^-, Br^-, OH^-.

2. Класифікація аніонів ґрунтується на різній розчинності їх солей з іонами Ba^{2+} та Ag^+. Аніони першої аналітичної групи утворюють малорозчинні у воді солі з іонами:

a) Ba^{2+} (лужне або нейтральне середовище);

b) Ag^+ (нейтральне середовище);

c) Ag^+ (кисле середовище);

d) Ag^+ (середовище амоніачного буферного розчину);

e) Ag^+ (лужне середовище).

3. До розчину, що містить аніони І аналітичної групи, додали розчин магнезіальної суміші. Утворився білий кристалічний осад. Наявність яких аніонів обумовлює такий аналітичний ефект?

a) PO_4^{3-} і AsO_4^{3-};
b) AsO_3^{3-};
c) $S_2O_3^{2-}$;
d) SO_3^{2-};
e) $C_2O_4^{2-}$.

4. До розчину, що містить аніони першої групи, додали розчин арґентум нітрату; утворився жовтий осад. Це свідчить по присутність в розчині:

a) арсеніт-іонів;
b) арсенат-іонів;
c) сульфат-іонів;
d) іодид-іонів;
e) бромід-іонів.

5. З якою із наведених сполук реагує NaF?

a) H_2SO_4;
b) CO_2;
c) NaCl;
d) KI;
e) CH_3COOH.

6. Груповим реагентом на другу аналітичну групу аніонів (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}) є розчин $AgNO_3$ з додаванням:

a) нітратної кислоти;
b) хлоридної кислоти;
c) ацетатної кислоти;
d) бромідної кислоти;
e) сульфідної кислоти.

7. До розчину, що містить аніони другої аналітичної групи, додали хлорну воду та органічний екстрагент. При цьому спостерігалось фіолетове забарвлення органічного шару. Які аніони присутні у розчині?

a) йодид-іони;
b) бромід-іони;
c) хлорид-іони;
d) сульфід-іони;
e) тіоціанат-іони.

8. В розчині присутні йодид- і хлорид-іони. Оберіть реагент для виявлення йодид-іонів:

a) хлорна вода;
b) сірководнева вода;
c) гіпсова вода;
d) вапняна вода;
e) баритова вода.

9. До досліджуваного розчину додали хлороформ і краплями хлорну воду. Хлороформний шар забарвився в оранжевий колір. Це свідчить про присутність у розчині:

a) бромід-іонів;
b) йодид-іонів;
c) сульфіт-іонів;
d) сульфат-іонів;
e) нітрат-іонів.

10. Який аніон другої аналітичної групи утворює чорний осад з груповим реагентом $AgNO_3$?

a) S^{2-};
b) I^-;
c) Cl^-;
d) Br^-;
e) SCN^-.

11. Який реагент використовують для відокремлення осаду AgCl від AgI?

a) водний розчин амоніаку;
b) концентрована нітратна кислота;
c) розведена нітратна кислота;
d) концентрований розчин калій хлориду;
e) розчин сульфатної кислоти.

12. Реакцією виявлення бензоат-іонів є взаємодія з розчином:

a) ферум(III) хлориду;
b) калій хлориду;
c) резорцину;
d) ангідриду ацетатної кислоти;
e) дифеніламіну.

13. При виявленні аніонів у розчині дробним способом провели реакцію з ферум(III) хлоридом у кислому середовищі, з`явилося червоно-фіолетове забарвлення розчину. Який аніон обумовив цей аналітичний ефект?

a) саліцилат;
b) хлорид;
c) нітрат;
d) бромат;
e) фосфат.

14. Нітрит-іони (NO^{2-}) у присутності нітрат-іону (NO^{3-}) можна виявити за допомогою:

a) кристалічного антипірину у присутності розведеної HCl;
b) кристалічного натрій тіосульфату;
c) диметилгліоксиму;
d) кристалічного ферум(III) сульфату;
e) дифенілкарбазону.

15. При додаванні антипірину до суміші аніонів розчин набуває смарагдово-зеленого забарвлення. Цей аналітичний ефект свідчить про наявність таких аніонів:

a) нітрит;
b) нітрат;
c) ацетат;
d) тартрат;
e) цитрат.

16. Які аніони з солями феруму(II) у присутності концентрованої сульфатної кислоти утворюють буре кільце?

a) нітрат-іони;
b) цитрат-іони;
c) ацетат-іони;
d) бромат-іони;
e) тіоціанат-іони.

17. Однаковий аналітичний ефект спостерігають при взаємодії NO^{3-} та NO^{2-}-іонів з:

a) дифеніламіном і концентрованою H_2SO_4;
b) розчином $KMnO_4$;
c) розчином I_2 у KI;
d) розчином $AgNO_3$;
e) розчином $BaCl_2$.

18. Який аналітичний ефект спостерігається при виявленні нітрат-аніону реагентом дифеніламіном?

a) розчин набуває інтенсивного синього забарвлення;
b) синій осад;
c) розчин набуває інтенсивного жовтого забарвлення;
d) червоний осад;
e) білий осад.

19. Який аналітичний ефект супроводжує реакцію виявлення фосфат-аніона молібденовою рідиною:

a) червоний осад;
b) білий кристалічний осад;
c) жовтий кристалічний осад;
d) синій розчин;
e) зелений розчин.

20. Груповим реагентом на аніони III групи є:

a) групового реагента немає;
b) хлорид барію $BaCl_2$ в нейтральному або слабо лужному середовищі;
c) нітрат срібла $AgNO_3$ в присутності HNO_3;
d) NaOH або KOH;
e) HCl.

Тема IV. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

1. Для визначення масової частки іонів барію в зразках використовують гравіметричний метод осадження. Гравіметричною формою в даному випадку є:

a) барій сульфат;
b) барій оксид;
c) барій сульфіт;
d) барій сульфід;
e) барій гідроксид.

2. Для гравіметричного визначення сульфат-іонів як осаджувач використовують розчин:

a) барій хлориду;
b) цинк хлориду;
c) феруму(II) хлориду;
d) магній хлориду;
e) аргентум нітрату.

3. Укажіть реагент-осаджувач, який доцільно використати при гравіметричному визначенні солей кальцію:

a) $(NH_4)_2C_2O_4$;
b) $K_2C_2O_4$;
c) $Na_2C_2O_4$;
d) Na_2CO_3;
e) K_2CO_3.

4. Масову частку Fe^{2+}-іонів у солі Мора можна визначити гравіметричним методом осадження, використовуючи:

a) NH_4OH;
b) Na_2S;
c) K_3PO_4;
d) $BaCl_2$;
e) $ZnCl_2$.

5. Осаджувальною формою при визначенні іонів Fe^{2+} в солі Мора за допомогою гравіметричного методу є:

a) $Fe(OH)_3$;
b) $Fe(OH)_2$;
c) Fe_2O_3;
d) $FePO_4$;
e) $Fe_2(SO_4)_3$.

6. Гравіметричне визначення вологи у зразках виконують методом:

a) непрямої відгонки;
b) виділення;
c) осадження;
d) прямої відгонки;
e) виділення і непрямої відгонки.

7. Для взяття наважки при приготуванні вторинних стандартних розчинів використовують технохімічні терези. Укажіть точність зважування на технохімічних терезах:

a) ±0,01 г;
b) ± 0,0001 г;
c) ±0,1 г;
d) ± 0,001 г;
e) ± 0,002 г.

8. Оберіть доречний методичний прийом виконання титрування для випадку, коли досліджувана речовина реагує з титрантом стехіометрично, але повільно:

a) спосіб зворотного титрування;
b) титрування за заміщенням;
c) спосіб прямого титрування;

d) титрування з інструментальною фіксацією точки еквівалентності;

e) метод окремих наважок.

9. У титриметричному аналізі використовують різні способи титрування. Якщо є можливість вибору, то яким способом слід скористатись, щоб одержати точніший результат?

a) пряме титрування;
b) зворотне титрування;
c) замісникове титрування;
d) реверсійне титрування;
e) комбіноване титрування.

10. Які стандартні розчини (титранти) використовують у методі кислотно-основного титрування?

a) NaOH, HCl;
b) $AgNO_3$, $BaCl_2$;
c) $NaNO_2$, $Na_2S_2O_3$;
d) KI, $K_2Cr_2O_7$;
e) KI, $KMnO_4$.

11. Приготували 0,1 моль/л розчин хлоридної кислоти. Укажіть стандартну речовину для стандартизації цього розчину:

a) натрій карбонат;
b) амоній гідроксид;
c) оксалатна кислота;
d) натрій хлорид;
e) цинк сульфат.

12. Титрантами методу нейтралізації є стандартні розчини кислот і лугів, які є вторинними стандартними розчинами. Оберіть речовину, за якою стандартизують розчин хлоридної кислоти:

a) Na_2CO_3;
b) $Na_2S_2O_3$;
c) HNO_3;
d) $H_2C_2O_4$;
e) $CaCO_3$.

13. При проведенні стандартизації розчину натрій гідроксиду, який первинний стандартний розчин можливо для цього використати?

a) оксалатної кислоти;
b) ацетатної кислоти;
c) хлоридної кислоти;
d) натрій тетраборату;
e) натрій хлориду.

14. Для кількісного визначення натрій карбонату в препараті методом кислотно-основного титрування застосовують індикатор:

a) метиловий оранжевий;
b) мурексид;
c) метиленовий синій;
d) дифеніламін;
e) фероїн.

15. Зразок містить натрій гідрогенкарбонат і натрій хлорид. Запропонуйте метод кількісного визначення натрій гідрогенкарбонату:

a) кислотно-основне титрування;
b) осаджувальне титрування;
c) окисно-відновне титрування;
d) комплексонометричне титрування;
e) кулонометричне титрування.

16. Досліджуваний зразок містить натрій гідрогенкарбонат, натрій бромід, амоній хлорид. Яким методом можна кількісно визначити натрій гідрогенкарбонат у суміші?

a) ацидиметрія;
b) комплексонометрія;
c) осаджувальне титрування;
d) перманганатометрія;
e) алкаліметрія.

17. Кількісне визначення карбонатів і гідрогенкарбонатів проводять таким методом:

a) пряма ацидиметрія;
b) зворотна ацидиметрія;
c) пряма алкаліметрія;
d) зворотна алкаліметрія;
e) комплексонометрія.

18. Оберіть індикатори для ацидиметричного визначення речовин у суміші NaOH та Na_2CO_3:

a) фенолфталеїн, метиловий оранжевий;
b) калій хромат, залізоамонійний галун;
c) еозин, флуоресцеїн;
d) дифенілкарбазон, дифенлікарбазид;
e) метиленовий синій.

19. Кількісний вміст KOH та K_2CO_3 у суміші можна визначити методом:

a) пряме кислотно-основне титрування з двома індикаторами;
b) воротне кислотно-основне титрування;
c) замісникове кислотно-основне титрування;
d) не можна відтитрувати;
e) пряме кислотно-основне титрування з фенолфталеїном.

21. Який з перелічених індикаторів може бути використаний для титрування 0,1М розчину оцтової кислоти (pK = 4,8) 0,1М розчином гідроксиду натрію?

a) метиловий оранжевий (pT = 4);
b) метиловий червоний (pT = 5);
c) фенолфталеїн (pT = 9);
d) тимолфталеїн (pT = 10);
e) мурексид.

Тема V. МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

1. Як первинну стандартну речовину для стандартизації титрованого розчину перманганату калію використовують:

a) оксалатну кислоту;
b) натрію хлорид;
c) натрію тіосульфат;
d) натрію тетраборат;
e) калію біхромат.

2. Вкажіть, як визначають кінцеву точку титрування в методі перманганатометрії:

a) за появою забарвлення розчину, зумовленого надлишком титранту;
b) за руйнуванням комплексу титранту досліджувана речовина;
c) за утворенням малорозчинної сполуки індикатора з досліджуваною речовиною;
d) за утворенням комплексної сполуки індикатора з титрантом;
e) за утворенням малорозчинної сполуки індикатора з титрантом.

3. Кількісний вміст пероксиду водню можна визначити безіндикаторним методом:

a) перманганатометрії;
b) броматометрії;
c) йодиметрії;
d) нітритометрії;
e) аргентометрії.

4. В методі йодометрії кінцеву точку титрування визначають з допомогою індикатора крахмалю, який потрібно додавати:

a) в кінці титрування;
b) на початку титрування;
c) коли відтитровано 50 % речовини, що визначається;
d) в точці еквівалентності;
e) в процесі титрування.

5. Який стандартний розчин можна використати для стандартизації розчину I_2?

a) розчин натрію тіосульфату;
b) розчин калію йодиду;
c) розчин калію дихромату;
d) розчин калію перманганату;
e) розчин натрію нітриту.

6. Який робочий розчин використовують у методі, що називається «хроматометрія»?

a) дихромат калію;
b) нітрат хрому(III);
c) сульфат хрому(III);
d) хлорид хрому(III);
e) бромід хрому(III).

7. У методах титриметричного аналізу використовують реакції окислення-відновлення; комплексоутворення; осадження; нейтралізації тощо. Яку реакцію використовують при йодометричному визначенні аскорбінової кислоти?

a) реакцію окислення-відновлення;
b) реакцію окислення бромідів до вільного брому;
c) реакцію нейтралізації;
d) реакцію осадження;
e) реакцію комплексоутворення.

8. Кількісний вміст оксалатної кислоти визначають методом перманганатометричного титрування. Як встановлюється точка еквівалентності в цьому методі?

a) за зміною забарвлення реакційної суміші під час додавання зайвої краплі робочого розчину;
b) за допомогою редокс-індикатора дифеніламіну;
c) за допомогою pH-індикатора;
d) за допомогою специфічного індикатора;
e) за допомогою розчину крохмалю.

9. Кількісне визначення перекису водню проводять титриметричним методом:

a) перманганатометрії;
b) йодометрія;
c) меркуриметрія;
d) аргентометрія;
e) кислотно-основне.

10. Специфічним індикатором у методі йодометрії є розчин:

a) крохмалю;
b) дифенілкарбазиду;
c) фенолфталеїну;
d) метилоранжу;
e) сульфосаліцилової кислоти.

11. Кількісний вміст феруму(II) можна визначити безіндикаторним методом:

a) перманганатометрії;
b) аргентометрії;
c) йодометрії;
d) нітритометрії;
e) комплексонометрії.

12. Які умови проведення реакції, що використовують для встановлення нормальності робочого розчину калію перманганату?

a) кислотне, нагрівання;
b) нейтральне, нагрівання;
c) лужне, нагрівання;
d) кислотне, охолодження;
e) будь-яке pH-середовища.

13. Скільки титрантів використовують в йодометричному титруванні?

a) 2;
b) 1;
c) 3;
d) 4;
e) 5.

14. Які речовини використовують в йодометрії в якості робочих розчинів для прямого і зворотнього титрування відновників?

a) I_2, $Na_2S_2O_3$;
b) $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_3$;
c) I_2, KI;
d) $KMnO_4$, KI;
e) $K_2Cr_2O_7$, I_2.

15. У методах титриметричного аналізу використовують реакції окислення-відновлення; комплексоутворення; осадження; нейтралізації тощо. Яку реакцію використовують при кількісному визначенні пероксиду водню, використовуючи робочий розчин $KMnO_4$?

a) реакцію окислення-відновлення;
b) реакцію розчинення осаду $CaCO_3$;
c) реакцію осадження;
d) реакцію нейтралізації;
e) реакцію комплексоутворення.

16. У методах титриметричного аналізу використовують реакції окислення-відновлення; комплексоутворення; осадження; нейтралізації тощо. Яку реакцію використовують при кількісному визначенні щавлевої кислоти, використовуючи робочий розчин $KMnO_4$?

a) реакцію окислення-відновлення;
b) реакцію розчинення осаду $CaCO_3$;
c) реакцію осадження;
d) реакцію нейтралізації;
e) реакцію комплексоутворення.

17. Кількісне визначення йоду здійснюється методом:

a) окисно-відновного титрування;
b) спектрофотометрії;
c) осадового титрування;
d) кислотно-основного титрування;
e) комплексонометрії.

18. У методах титриметричного аналізу використовують реакції окислення-відновлення; комплексоутворення; осадження; нейтралізації. Яку реакцію використовують при титруванні тіосульфату натрію розчином йоду?

a) реакцію окислення-відновлення;
b) реакцію окислення бромідів до вільного брому;
c) реакцію бромування;
d) реакцію осадження;
e) реакцію комплексоутворення.

19. Кількісне визначення йоду здійснюють методом:
a) окислювально-відновного титрування;
b) кислотно-основного титрування;
c) комплексонометрії;
d) спектрофотометрії;
e) осаджувального титрування.

20. Які за властивостями речовини можна кількісно визначати методом перманганатометрії?
a) відновники;
b) окисники;
c) основи;
d) кислоти;
e) луги.

Тема VI. КОМПЛЕКСИМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

1. Для стандартизації титрованого розчину трилону Б використовують стандартний розчин:
a) цинк сульфату;
b) натрій тетраборату;
c) натрій хлориду;
d) калій дихромату;
e) оксалатної кислоти.

2. Вміст магній сульфату в речовині визначають методом комплексонометричного титрування. Запропонуйте індикатор для фіксування кінцевої точки титрування:
a) хромоген чорний;
b) фенолфталеїн;
c) метиловий оранжевий;
d) еозин;
e) фероїн.

3. Кількісне визначення солей цинку проводять методом трилонометрії. Який індикатор використовують з цією метою?
a) еріохром чорний Т;
b) фенолфталеїн;
c) метиловий чорний;
d) калій дихромат;
e) тимоловий синій.

4. При визначенні загальної твердості води лаборант застосовується еріохром чорний Т. Яким методом проводилося визначення?

a) комплексонометрія;
b) аргентометрія;
c) перманганатометрія;
d) броматометрія;
e) хроматометрія.

5. На аналіз взято розчин цинк сульфату. Запропонуйте титриметричний метод для кількісного визначення $ZnSO_4$ в розчині:

a) комплексонометрія;
b) перманганатометрія;
c) йодометрія;
d) аргентометрія;
e) меркурометрія.

6. Які катіони можна визначити комплексонометрично в кислому середовищі?

a) Fe^{3+};
b) Cu^{2+};
c) Ni^{2+};
d) Mg^{2+};
e) Al^{3+}.

7. Розчин, що містить катіони кальцію та магнію, титрують розчином трилону Б. У якому середовищі проводять комплексонометричне титрування цих катіонів?

a) в середовищі амоніачного буферного розчину;
b) в середовищі форміатного буферного розчину;
c) в нейтральному середовищі;
d) в кислому середовищі;
e) в середовищі ацетатного буферного розчину.

8. Яку сполуку додають при визначенні катіонів кальцію з індикатором мурексидом для створення pH > 12?

a) натрій гідроксид;
b) ацетатний буферний розчин;
c) уротропін;
d) амоніачний буферний розчин;
e) амоній гідроксид.

9. На дослідження взято розчин, в якому знаходяться калію хлорид і магнію хлорид. Яким титриметричним методом можна визначити кількість магнію хлориду у суміші?

a) методом комплексонометрії;
b) методом аргентометрії;
c) методом меркурометрії;
d) методом перманганатометрії;
e) методом йодометрії.

10. При визначенні хлоридів у питній воді застосовують метод меркуриметрії. Як титрант використовують розчин:

a) $Hg(NO_3)_2$;
b) $Hg_2(NO_3)_2$;
c) Hg_2Cl_2;
d) $HgSO_4$;
e) $HgCl_2$.

11. При проведенні титриметричного визначення речовини до реакційної системи додають індикатори. Для проведення меркуриметричного титрування як індикатор використовується:

a) дифенілкарбазид;
b) хромат калію;
c) еріохром чорний Т;
d) крохмаль;
e) сіль Мора.

12. Титрант методу комплексонометрії – розчин трилону Б, утворює з катіонами металів, незалежно від їх валентності, комплексні сполуки у співвідношенні:

a) 1:1;
b) 1:2;
c) 1:3;
d) 2:1;
e) 3:1.

13. Кращими комплексоутворювачами є катіони:

a) d- та f-елементів;
b) s- і p-елементів;
c) з відносно великими зарядом і радіусом;
d) з відносно малими радіусом і зарядом;
e) елементів початку періоду.

14. Методом прямої комплексонометрії визначають концентрацію:

a) катіонів металів;
b) аніонів сильних кислот;
c) аніонів слабких кислот;
d) гідроксид-іонів;
e) гідроген-іонів.

15. Приготували 0,05М розчин Трилону Б. Вкажіть речовину-стандарт для стандартизації цього розчину:

a) цинк металевий;
b) натрію тетраборат;
c) натрію гідроксид;
d) оксалатна кислота;
e) калію дихромат.

16. Комплексні сполуки з полідентантними лігандами називаються:

a) хелатами;
b) поліядерними;
c) клатратами;
d) кластерами;
e) моноядерними.

17. У молекулі вітаміну B_{12} комплексоутворювачем є іон:

a) Co^{3+};
b) Mn^{2+};

c) Mg^{2+};
d) Fe^{2+};
e) Fe^{3+}.

18. Які індикатори використовують у комплексонометрії?
a) металохромні індикатори;
b) фенолфталеїн та метиловий червоний;
c) крохмаль та роданід заліза;
d) дифеніламін та дихромат калію;
e) метиловий червоний та кристалвіолет.

19. Який метод базується на реакціях, за яких іони, які визначаються, утворюють комплексну сполуку з деякими органічними реагентами?
a) комплексонометрія;
b) метод осадження;
c) редоксиметрія;
d) гравіметрія;
e) кислотно основний метод.

20. Яка природа комплексонів?
a) похідні амінополікарбонових кислот;
b) комплексні сполуки;
c) внутрішньо комплексні сполуки;
d) окисно-відновні сполуки;
e) нерозчинна сполука.

Тема VII. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

1. Концентрацію ацетатної кислоти в розчині визначають методом потенціометричного титрування. Оберіть індикаторний електрод:
a) скляний;
b) каломельний;
c) цинковий;
d) хлорсрібний;
e) ртутний.

2. В потенціометричному титруванні для кількісного визначення хлоридної і боратної кислот у суміші використовують такий індикаторний електрод:
a) скляний;
b) хлорсрібний;
c) срібний;
d) платиновий;
e) каломельний.

3. За допомогою якої з пар електродів можна визначити pH?
a) скляний – каломельний;
b) водневий – хінгідронний;
c) скляний – водневий;
d) каломельний – хлорсрібний;
e) скляний – хінгідронний.

4. Який з електродів використовують як електрод порівняння при потенціометричному методі визначення pH?

a) насичений каломельний;
b) хінгідронний;
c) скляний;
d) водневий;
e) цинковий.

5. Який з електродів можна використовувати як індикаторний при вимірюванні pH розчину?

a) скляний;
b) мідний;
c) хлорсрібний;
d) каломельний;
e) цинковий;

6. Оберіть пару електродів для потенціометричного визначення pH середовища:

a) скляний – хлорсрібний;
b) каломельний – хлорсрібний;
c) хінгідронний – сурм'яний;
d) ртутний – хлорсрібний;
e) скляний – сурм'яний.

7. При кондуктометричному титруванні суміші кислот HCl і CH_3COOH 0,1 моль/л розчином NaOH вимірюють:

a) електропровідність розчину;
b) кут обертання площини поляризованого світла;
c) pH середовища;
d) показник заломлення;
e) різницю потенціалів.

8. Який параметр вимірюють при кондуктометричному титруванні розчинів електролітів?

a) електропровідність;
b) кислотність середовища;
c) електрорушійна сила;
d) в'язкість розчину;
e) концентрація розчину.

9. Фізико-хімічні методи аналізу використовують для кількісного визначення речовин. Який з наведених нижче методів ґрунтується на визначенні оптичної густини розчину?

a) спектрофотометрія;
b) полярографія;
c) потенціометрія;
d) кулонометрія;
e) електрогравіметрія.

10. Для кількісного визначення іонів Fe^{3+} провели фотометричну реакцію з сульфосаліцилатною кислотою. При фотометричному визначенні одержаного розчину вимірюють:

a) оптичну густину;
b) потенціал напівхвилі;
c) показник заломлення;
d) довжину хвилі;
e) питоме обертання.

11. Який розчин можна фотоколориметрувати за власним поглинанням?

a) калій хромату;
b) калій хлориду;
c) калій сульфату;
d) калій нітрату;
e) калій фосфату.

12. Для вибору аналітичної довжини хвилі при фотометричних вимірюваннях попередньо будують криву світлопоглинання, яка являє собою:

a) графік залежності оптичної густини розчину від довжини хвилі падаючого світла;
b) графік залежності оптичної густини розчину від концентрації забарвленого розчину;
c) графік залежності інтенсивності світлового потоку від товщини поглинаючого шару;
d) графік залежності оптичної густини розчину від товщини поглинаючого шару;
e) графік залежності інтенсивності забарвлення від концентрації розчину.

13. Фотоелектроколориметричний метод аналізу дозволяє визначити концентрацію:

a) забарвленого розчину;
b) каламутного розчину;
c) оптично-активної речовини;
d) безбарвного розчину;
e) будь-якого розчину.

14. Одним із найширше вживаних інструментальних методів аналізу є фотометрія, яка базується на вимірюванні:

a) оптичної густини;
b) показника заломлення;
c) кута обертання;
d) довжину хвилі;
e) інтенсивність флуоресценції.

15. На чому заснована фотоколориметрія?

a) на вимірюванні поглинання немонохроматичного світла;
b) на вимірюванні поглинання монохроматичного світла;
c) на вимірюванні показника заломлення;
d) на вимірюванні кута обертання;
e) на вимірюванні електропровідності електролітів.

16. Розчини яких із наведених речовин можна досліджувати фотометричним методом за власним поглинанням.

a) калію перманганат;
b) марганцю сульфат;
c) плюмбуму нітрат;
d) натрію форміат;
e) алюмінію хлорид.

17. Важливою аналітичною характеристикою досліджуваної речовини у фотометрії є питомий коефіцієнт світлопоглинання. У фотометричному аналізі питомий коефіцієнт світлопоглинання використовується для:

a) встановлення природи хромофорів;
b) розрахунку концентрації речовини у розчині;
c) розрахунку константи дисоціації речовини;
d) розрахунку нормального редокс-потенціалу;
e) визначення інтенсивності флуоресценції речовини.

18. Одним із найширше вживаних інструментальних методів аналізу є фотоколориметрія. Цей метод аналізу, який базується на вимірюванні:

a) кількості видимого світла, поглинутого речовиною/розчином;
b) кількості УФ-світла, поглинутого речовиною/розчином;
c) кількості ІЧ-світла, поглинутого речовиною/розчином;
d) кількості видимого світла, розсіяного речовиною/розчином;
e) кількості УФ-світла, розсіяного речовиною/розчином.

19. Важливою аналітичною характеристикою речовини є її спектр поглинання у ультрафіолетовій (УФ) ділянці спектру. Виникнення спектру поглинання речовини у УФ-ділянці спектра зумовлене:

a) електронними переходами у молекулі речовини;
b) обертальним рухом молекули у просторі;
c) коливальним рухом атомів, які утворюють ковалентний зв’язок;
d) конформаційними перетвореннями молекули;
e) іонізацією атомів речовини.

20. Вкажіть метод, заснований на вимірюванні інтенсивності світла, поглинутого незабарвленою суспензією твердої речовини:

a) турбідиметрія;
b) аналіз атомно-абсорбції;
c) рефрактометрія;
d) поляриметрія;
e) емісійна фотометрія.

Тема VIII. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ. РЕФРАКТОМЕТРІЯ. ПОЛЯРИМЕТРІЯ. ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗ

1. Яку речовину в розчині можна визначити двома методами – поляриметричним і рефрактометричним?

a) аскорбінова кислота;
b) натрій бензоат;
c) бензоатна кислота;
d) кальцій глюконат;
e) магній сульфат.

2. Кут обертання площини поляризації оптично активних органічних речовин, вимірюють за допомогою приладу:

a) поляриметра;
b) рефрактометра;
c) кондуктометра;
d) спектрофотометра;
e) потенціометра.

3. Запропонуйте оптимальний експрес-метод кількісного визначення 20 % розчину $MgSO_4$:

a) рефрактометрія;
b) поляриметрія;
c) фотометрія;
d) кондуктометрія;
e) полярографія.

4. Нефелометрію та турбідиметрію застосовують для аналізу речовини, якщо вона знаходиться у вигляді:

a) суспензії;
b) забарвленого розчину;
c) незабарвленого розчину;
d) істинного розчину;
e) розчину окисника.

5. Вказати, яким із методів визначається концентрацію етилового спирту:

a) рефрактометрії;
b) йодометрії;
c) поляриметрії;
d) фотометрії;
e) алкаліметрії.

6. Концентрацію глюкози у розчині визначають поляриметричним методом. Вкажіть, яку величину при цьому вимірюють:

a) кут обертання площини поляризації поляризованого світла;
b) оптичну густину;
c) показник заломлення;
d) питомий коефіцієнт світлопоглинання;
e) молярний коефіцієнт світлопоглинання.

7. При визначенні глюкози поляриметричним методом аналізу концентрацію розчину, що аналізують, визначають у:

a) відсотках;
b) моль/дм^3;
c) г/см^3;
d) моль-екв/дм^3;
e) г/дм^3.

8. Вкажіть, який метод заснован на вимірюванні кута обертання площини поляризації поляризованного світла розчином оптично активної речовини:

a) поляриметрія;
b) рефрактометрія;
c) інтерферометрія;
d) фотоколориметрія;
e) спектрофотометрія.

9. Для ідентифікації лікарського препарату застосували рефрактометричний метод аналізу, в основі якого лежить залежність між:

a) показником заломлення та концентрацією речовини у розчині;
b) електричною провідністю розчину та його концентрацією;
c) концентрацією у розчині речовини та його кутом обертання;
d) концентрацією у розчині речовини та його оптичною густиною;
e) інтенсивністю світла поглинання розчином та його концентрацією.

10. При кількісному визначенні глюкози поляриметричним методом вимірюють:

a) кут обертання площини поляризації поляризованого променя;
b) коефіцієнт заломлення світла;
c) дисперсію променя світла розчином;
d) ступінь поглинання розчином поляризованого променя світла;
e) оптичну густину розчину.

11. Рефрактометричний метод широко для кількісного визначення лікарських речовин, а також їх сумішей, як один з найбільш зручних експрес-методів аналізу. В основі рефрактометричних вимірювань розчинів лежить залежність між:

a) концентрацією розчину речовини та його показником заломлення;
b) концентрацією розчину речовини та його оптичною густиною;
c) концентрацією розчину речовини та його кутом обертання;
d) електричною провідністю розчину та його концентрацією;
e) кількості видимого світла, поглинутого розчином від його концентрації.

12. Поляриметричний метод аналізу – один з інструментальних методів аналізу. На якому явищі заснований поляриметричний метод аналізу?

a) в основі поляриметричного методу аналізу лежить вимірювання кута обертання площини поляризації поляризованого світла, що пройшло через оптично активне середовище;

b) в основі поляриметричного методу аналізу лежить вимірювання різниці потенціалів між полюсами електродів у процесі титрування;

c) в основі поляриметричного методу аналізу лежить вимірювання падіння напруги у комірці, що заповнена аналізованим розчином;

d) в основі поляриметричного методу аналізу лежить іонний обмін між розчином, що аналізується, і катіонітом;

e) в основі поляриметричного методу аналізу лежить вимірювання поляризації електродів у комірці, що заповнена аналізованим розчином.

13. Виберіть методи кількісного аналізу, якими можна визначити натрій в присутності кальцію?

a) фотометрія полум'я;
b) полярографія;
c) потенціометрія;
d) аргентометрія;
e) спектофоторометрія.

14. Відомо, що досліджуваний розчин містить близько 10^{-6} моль/л калій-іонів. Який з оптичних методів аналізу Ви застосуєте для встановлення точної концентрації іонів калію?

a) полуменеву емісійну фотометрію;
b) атомно-абсорбційний аналіз;
c) поляриметрію;
d) флуориметрію;
e) рефрактометрію.

15. Рефрактометрія використовується для визначення вмісту багатьох речовин в лікарських препаратах. Рефрактометричний метод аналізу оснований на:

a) вимірюванні показника заломлення речовини, що досліджується;

b) вимірюванні кута обертання площини поляризації поляризованого світла, що пройшло через оптично активне середовище;

c) вимірюванні відношення швидкості розповсюдження світла в середовищі до швидкості розповсюдження світла в вакуумі;

d) вимірюванні оптичної активності речовини;

e) вимірюванні відношення швидкості розповсюдження світла в середовищі до швидкості розповсюдження світла в повітрі.

16. Метод, який ґрунтується на поєднанні екстракції визначуваної речовини і наступного її фотометричного визначення, називається:

a) екстракційно-фотометричний аналіз;
b) фотометричне титрування;
c) фотометрія багатокомпонентної суміші;
d) екстракція;
e) поляриметрія.

17. Для одночасного усунення впливу сторонніх речовин, концентрування і визначення концентрації застосовують:

a) екстракційно-фотометричний аналіз;
b) диференціальну спектрофотометрію;
c) поляриметрію;
d) флуориметрію;
e) рефрактометрію.

18. Результати визначення концентрації розчинів рефрактометричним методом аналізу можна обчислити, якщо відомі значення величин:

a) n, n_0, F;
b) n, F;
c) n, n_0;
d) n_0, F;
e) n.

19. Який фізико-хімічний метод аналізу може бути використаний для кількісного визначення розчину калію перманганату?

a) фотометрія;
b) поляриметрія;
c) флуориметрія;
d) турбідіметрія;
e) нефелометрія.

20. Розчини яких із наведених речовин можна досліджувати фотометричним методом за власним поглинанням.

a) калію перманганат;
b) марганцю сульфат;
c) плюмбуму нітрат;
d) натрію форміат;
e) алюмінію хлорид.

Тема IX. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

1. Закон Бугера – Ламберта – Бера лежить в основі молекулярного абсорбційного аналізу. Згідно з цим законом оптична густина розчину:

a) прямо пропорційна товщині шару і концентрації речовини;
b) прямо пропорційна товщині шару і показнику поглинання;
c) обернено пропорційна товщині шару і концентрації речовини;
d) прямо пропорційна концентрації, обернено пропорційна товщині шару;
e) прямо пропорційна концентрації і обернена пропорційна показнику поглинання.

2. Фотоелектроколориметричний метод аналізу дозволяє визначити концентрацію:

a) забарвленого розчину;
b) каламутного розчину;
c) оптично-активної речовини;
d) безбарвного розчину;
e) будь-якого розчину.

3. Абсорбційні оптичні методи аналізу засновані на використанні:
a) об’єднаного закону світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера;
b) закону Гесса;
c) закону Фарадея;
d) закону Кольрауша;
e) закону Ломеля-Стокса.

4. Одним із найширше вживаних інструментальних методів аналізу є фотометрія, яка базується на вимірюванні:
a) оптичної густини;
b) показника заломлення;
c) кута обертання;
d) довжину хвилі;
e) інтенсивність флуоресценції.

5. На чому заснована фотоколориметрія?
a) на вимірюванні поглинання немонохроматичного світла;
b) на вимірюванні поглинання монохроматичного світла;
c) на вимірюванні показника заломлення;
d) на вимірюванні кута обертання;
e) на вимірюванні електропровідності електролітів.

6. У методах атомно-абсорбційної спектроскопії використовують:
a) монохроматичне випромінювання;
b) поліхроматичне випромінювання;
c) відбите світло;
d) заломлений промінь світла;
e) розсіяне випромінювання.

7. Поглинання світла підкоряється закону:
a) Бугера-Ламберта-Бера;
b) Нернста;
c) Гейровського-Ільковича;
d) Ленгмюра;
e) Мендєлєєва-Клапейрона.

8. У фотометричному методі аналізу серія з 6–8 стандартних розчинів готується для:
a) побудови калібрувального графіка;
b) оцінки методики визначення;
c) спрощення методики роботи;
d) вибору кювет;
e) вибору світлофільтра.

9. При фотоколориметричному визначенні масової частки калій дихромату будують градуювальний графік в координатах:
a) оптична густина – концентрація;

b) інтенсивність падаючого світла – концентрація;

c) інтенсивність флуоресценції – концентрація;

d) показник заломлення – концентрація;

e) кут обертання плщини поляризації – концентрація.

10. Кількісне визначення фотометричним методом солей купруму проводять за градуювальним графіком, який будують у координатах:

a) оптична густина – концентрація;

b) оптична густина – температура;

c) оптична густина – товщина шару рідини;

d) інтенсивність світлопоглинання – довжина хвилі;

e) оптична густина – довжина хвилі.

11. Зазначте реагент для виявлення і фотометричного визначення катіонів Fe(II) та Fe(III):

a) сульфосаліцилова кислота;

b) оксалатна кислота;

c) амінобензойна кислота;

d) фенілоцтова кислота;

e) хлороцтова кислота.

12. В кількісному аналізі для ідентифікації речовин використовується специфічна характеристика речовин – крива світлопоглинання. Крива світлопоглинання – це:

a) графік залежності оптичної густини розчину від довжини хвилі падаючого світла;

b) графік залежності оптичної густини розчину від концентрації забарвленої речовини;

c) графік залежності інтенсивності забарвлення розчину від товщини поглинаючого шару;

d) графік залежності оптичної густини від товщини поглинаючого шару;

e) графік залежності інтенсивності світлового потоку, що виходить з розчину, від товщини поглинаючого шару.

13. Абсорбційні оптичні методи аналізу використовуються для аналізу деяких фармацевтичних препаратів. На використанні якого закону засноване застосування абсорбційних оптичних методів аналізу?

a) застосування абсорбційних оптичних методів аналізу засноване на використанні об’єднаного закону світлопоглинання Бугера – Ламберта – Бера;

b) застосування абсорбційних оптичних методів аналізу засноване на використанні закону розсіювання світла середовищем;

c) застосування абсорбційних оптичних методів аналізу засноване на використанні закономірностей, що характерні для асиметричних атомів карбону;

d) застосування абсорбційних оптичних методів аналізу засноване на використанні закономірностей проходження поляризованого світла через розчин оптично активної речовини;

e) застосування абсорбційних оптичних методів аналізу засноване на використанні закономірностей заломлення світла.

14. Вміст деякої речовини визначають спектрофотометрично, знаючи питомий коефіцієнт поглинання речовини при довжині хвилі максимуму поглинання. Для розрахунку кількісного вмісту слід використати:

a) метод показників;

b) метод градуювального графіка;

c) метод порівняння;

d) метод добавок;

e) метод обмежуючих розчинів.

15. Визначення люмінесціюючих речовин найбільш раціонально виконати:

a) флуориметрично;

b) нефелометрично;

c) турбідиметрично;

d) поляриметрично;

e) рефрактометрично.

16. Для одержання оптимальних результатів при фотометричних вимірюваннях попередньо підбирають аналітичну довжину хвилі. Щоб вибрати аналітичну довжину хвилі будують криву світлопоглинання. Крива світлопоглинання – це:

a) графік залежності оптичної густини розчину від довжини хвилі падаючого світла;

b) графік залежності оптичної густини розчину від концентрації забарвленого розчину;

c) графік залежності інтенсивності світлового потоку від товщини поглинаючого шару;

d) графік залежності оптичної густини від товщини поглинаючого шару;

e) графік залежності інтенсивності забарвлення від концентрації.

17. Абсорбційні оптичні методи аналізу засновані на вимірюванні:

a) оптичної густини розчину досліджуваної речовини;

b) інтенсивності випромінюваного світла розчином досліджуваної речовини;

c) показника заломлення при проходженні світла крізь розчин досліджуваної речовини;

d) кута обертання площини поляризованого світла;

e) інтенсивності флуоресценції розчину досліджуваної речовини.

18. Для кількісного визначення $CuSO_4$ провели фотометричну реакцію з розчином аміаку. При фотометруванні отриманого розчину вимірюють:

a) оптичну густину;
b) показник заломлення;
c) потенціал напівхвилі;
d) довжину хвилі;
e) кут обертання.

19. Визначити молярний показник поглинання $K_2Cr_2O_7$, якщо оптична густина його 0,005М розчину виміряного в кюветі товщиною 20 мм дорівнює 0,37:

a) 37;
b) 17;
c) 370;
d) 3700;
e) 4600;

20. Оптична густина розчину D = 0,75. Обчислити пропускання (Т) цього розчину (в %):

a) 17,8;
b) 18,5;
c) 17,1;
d) 16,6;
e) 16,2.

Тема Х. ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

1. Для визначення катіонів натрію методом іонообмінної хроматографії при підготовці катіоніту в H^+-форму потрібно використовувати:

a) HCl;
b) CH_3COOH;
c) C_2H_5OH;
d) H_3PO_4;
e) CH_3OH.

2. Для кількісного визначення етанолу було застосовано метод газової хроматографії. Який параметр вимірюють?

a) висоту або площу хроматографічного піка;

b) час утримування;

c) ширину хроматографічного піка;

d) об’єм утримування;

e) напівширину хроматографічного піка.

3. В хімічній лабораторії виконується аналіз препарату, який є сумішшю глюкози і манози. Для ідентифікації цих речовин в суміші можна використати метод:

a) хроматографії в тонкому шарі сорбенту;

b) поляриметрії;
c) спектрофотометрії;

d) полярографії;
e) амперометричного титрування.

4. В газорідинній хроматографії аналізуюча речовина вводиться в потік газу-носія, який повинен відповідати вимогам:

a) інертністю по відношенню до нерухомої фази і аналізуючих речовин;
b) високій теплопровідності;
c) великій молекулярній масі;
d) швидкістю руху по колонці;
e) спорідненністю до нерухомої фази.

5. У методі хроматографії поділ речовин заснований:

a) на здатності розподілятися між рухомою і нерухомою фазою;
b) на здатності розподілятися між двома рухомими фазами;
c) на здатності розподілятися між двома нерухомими фазами;
d) на здатності розчинятися;
e) на здатності осаджуватися.

6. Для ідентифікації речовини методом тонкошарової хроматографії використовують параметр:

a) R_f;
b) n;
c) E, m_V;
d) I;
e) K_p.

7. Вкажіть метод хроматографічного аналізу, в якому при дослідженні компонентів речовини в якості сорбенту використовують іоніти:

a) іонообмінна;
b) газова;
c) паперова;
d) тонкошарова;
e) гельфільтрація.

8. Розділення речовин у методі газо-рідинної хроматографії відбувається за рахунок різної швидкості руху речовин у колонці. Що є рухомою фазою у цьому методі аналізу?

a) газ-носій;
b) твердий носій;
c) рідкі фази;
d) вода;
e) органічний розчинник.

9. Рідка нерухома фаза (РНФ) в методі газорідинної хроматографії має відповідати всім нижче перерахованим вимогам крім:

a) високий тиск пари РНФ у колонці;
b) сили взаємодії досліджуваних речовин з молекулами РНФ мають підвищувати селективність фази;
c) має бути нелеткою, малов'язкою;

d) має бути термостійкою;

e) має бути хімічно інертною до досліджуваних компонентів та газу-носія.

10. Проба містить суміш глюкози і маннози. Для ідентифікації цих речовин в суміші вибраний метод:

a) хроматографії в тонкому шарі;

b) поляриметрії;

c) спектрофотометрії;

d) полярографії;

e) амперометричного титрування.

11. Вкажіть метод хроматографічного аналізу, в якому при дослідженні компонентів суміші в якості сорбенту використовують гелі однакового діаметру:

a) молекулярних сит;

b) розподільча;

c) паперова;

d) тонкошарова;

e) іонообмінна.

12. Необхідно виявити, який спирт знаходиться у водному розчині методом ГРХ. Які величини використовують для ідентифікації речовин у методі газо-рідинної хроматографії?

a) параметри утримування;

b) висота хроматографічного піка;

c) висота еквівалентна теоретичній тарілці;

d) площа хроматографічного піка;

e) число теоретичних тарілок.

13. При проведенні аналізу досліджуваного препарату наведено значення величини R_f. Величина R_f є:

a) показником рухливості речовини;

b) абсолютною характеристикою речовини;

c) показником швидкості руху розчинника по шару сорбенту;

d) показником сорбційної здатності твердої фази;

e) показником розчинності речовини у рідкій фазі.

14. В колоночних (проточних) хроматографічних методах аналізу кількість досліджуваної речовини визначається за:

a) площею хроматографічного піка;

b) шириною хроматографічного піка;

c) часом утримування;

d) об’ємом утримування;

e) висотою еквівалентною теоретичній тарілці.

15. В основі кількісного аналізу в газовій хроматографії лежить залежність:

a) висоти хроматографічного піка і його площі від концентрації речовини;

b) часу утримування від концентрації речовини;

c) об'єму утримування від концентрації речовини;

d) ширини хроматографічного піка від концентрації;

e) висоти, еквівалентної теоретичній тарілці, від кількості речовини.

16. При визначенні вмісту залишкових кількостей розчинників в досліджуваній речовині найбільш раціонально застосувати:

a) метод газової хроматографії;

b) метод рідинної хроматографії;

c) екстракційно-фотометричний аналіз;

d) метод прямої і непрямої відгонки;

e) метод тонкошарової хроматограф.

17. При визначення низьких вмістів термічнонестійких сторонніх домішок найбільш раціонально використати:

a) високоефективну рідинну хроматографію;

b) газову хроматографію;

c) паперову хроматографію;

d) іоннообмінну хроматографію;

e) тонкошарову хроматографію.

18. Для ідентифікації лікарського препарату риванолу застосували метод тонкошарової хроматографії. За механізмом розділення тонкошарова хроматографія відноситься до:

a) розподільної хроматографії;

b) адсорбційної хроматографії;

c) осадової хроматографії;

d) іонообмінної хроматографії;

e) рідинної хроматографії.

19. Розподільна хроматографія заснована головним чином на:

a) різній розчинності компонентів суміші у двох рідинах, що не змішуються;

b) різній адсорбції компонентів суміші на вибраному адсорбенті;

c) іонному обміні з використанням іонітів різної природи;

d) осадженні компонентів суміші на вибраному адсорбенті;

e) розподілі компонентів суміші між рухомою рідкою та нерухомою твердою фазами.

20. В основі якісного аналізу в газовій і рідинній хроматографії лежить залежність від природи речовини:

a) часу або об’єму утримування;

b) ширини піку біля основи хроматограми;

c) півширини хроматографічного піку;

d) ширини піку на половині висоти;

e) висоти або площі хроматографічного піку.

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

ЛЕКЦІЯ І

ТЕМА: ВСТУП. ПРЕДМЕТ ФІЗИЧНОЇ І КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ЇЇ ЗНАЧЕННЯ. БУДОВА РЕЧОВИНИ. АГРЕГАТНІ СТАНИ РЕЧОВИНИ

Мета: Сформувати уявлення про агрегатні стани речовини та їх властивості; надати кількісні характеристики газоподібного стану; порівняти властивості ідеальних та реальних газів, представити математичні рівняння, що описують властивості ідеальних та реальних газів (Клапейрона-Менделєєва та Ван-дер-Ваальса); надати загальні уявлення про п'ятий агрегатний стан речовини та його значення.

Навчальні питання:

1. Агрегатні стани речовини: газоподібний, рідкий, твердий. Плазма.
2. Газоподібний стан. Закони ідеальних газів. Рівняння Клапейрона-Менделєєва.
3. Реальні гази. Рівняння Ван-дер-Ваальса.
4. Рідкий стан. Поверхневий натяг рідин. Методи визначення поверхневого натягу рідин.
5. Твердий стан речовини. Типи кристалічних ґраток.
6. Плазма.
7. Конденсат Бозе-Ейнштейна.

1. Загальна характеристика агрегатних станів.

Більшість речовин, в залежності від температури і тиску, можуть знаходитись в одному з агрегатних станів: твердому, рідкому, газоподібному та плазмовому, тобто, агрегатний стан речовини є функцією температури і тиску. Однак, це не означає, що, змінюючи температуру і тиск, для будь-якої речовини можна реалізувати декілька агрегатних станів: газ, рідина, тверда речовина. Білкові речовини не можуть перебувати в газоподібному стані, бо при нагріванні вони деструктивно розкладаються. Карбонат кальцію практично неможливо одержати в рідкому або газоподібному стані оскільки при нагріванні він розкладається на оксид карбону(IV) і оксид кальцію раніше, ніж почнеться його плавлення. Цілий ряд неорганічних сполук мають аналогічні властивості. З іншого боку, при певних умовах, можливе існування речовини у

трьох агрегатних станах. Наприклад, при певних умовах вода, сірка та деякі інші речовини можуть перебувати одночасно в трьох агрегатних станах. Кожній простій речовині або хімічній сполуці відповідає одна форма газоподібного стану і одна форма рідкого стану (не враховуючи рідких кристалів). В той же час одній і тій же речовині в твердому стані можуть відповідати дві, три і більше форм (модифікацій), які розрізняються за внутрішньою будовою і властивостями. Це явище – існування декількох модифікацій даної сполуки або простої речовини, називається *поліморфізмом.* Перехід речовини із рідкого стану в газоподібний називається *пароутворенням*, а в окремому випадку, коли пароутворення відбувається з поверхні рідини, процес називається *випаровуванням*. Зворотний процес переходу речовини із газоподібного стану в рідкий називається *конденсацією* пари. Перехід речовини з твердого стану в газоподібний називається *сублімацією*. Зворотний процес називається десублімацією або конденсацією. Тому часто речовини в твердому і рідкому стані називають конденсованими. Перехід із твердого стану в рідкий називається *плавленням*, а зворотний процес – *затвердінням* (або замерзанням, якщо відбувається при невисоких температурах). Перехід з однієї модифікації твердого стану в інші називається *поліморфним перетворенням*. Всі ці процеси супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти (теплоти пароутворення або випаровування, сублімації, плавлення, поліморфного перетворення тощо). З двох станів або двох модифікацій даної речовини більш стійкою при високій температурі і однаковому тиску є та з форм, перехід в яку супроводжується *поглинанням теплоти.*

Основна риса газоподібного стану – мала густина речовини, значна відстань між молекулами, малі сили притягання, внаслідок чого газ прагне зайняти максимальний об’єм і оскільки міжмолекулярні відстані в газах великі, на відміну від твердих тіл і рідин, газоподібні речовини здатні стискатися.

Відстані між молекулами в рідині значно менше, чим у твердих тілах. Сили притягання між молекулами більше. Рідини легко змінюють свою форму, наприклад, при переливанні з однієї посудини в іншу. При зниженні температури рідина набуває більш упорядкованої структури, тобто наближається до структури твердого тіла.

В твердих тілах відстань між молекулами мінімальна і сила притягання між ними дуже велика. Тому, тверде тіло зберігає свою форму та об’єм. Молекули, атоми чи іони, з яких складаються тверді тіла, розміщені в певному порядку, тобто утворюють умовну структуру, яка називається *кристалічною граткою*.

За певних умов речовина може перебувати в четвертому агрегатному стані – стані плазми (це суміш атомів, позитивно заряджених іонів і атомних

ядер, які безперервно рухаються). Утворюється цей стан при нагріванні газу до високих температур, внаслідок дії електричного чи магнітного поля і т. ін.. Прикладом природних об’єктів які представляють собою плазмовий стан є Сонце, зірки, блискавки.

2. Газоподібний стан. Закони ідеальних газів. Рівняння Клапейрона-Менделєєва.

Як відомо, газ складається з молекул, які рухаються в об'ємі, який вони займають, з великими швидкостями прямолінійно від одного зіткнення до іншого. Зіткнення можуть відбуватись як між самими молекулами, так і зі стінками посудини, в якій знаходиться газ. Наслідком зіткнень молекул зі стінками посудини є сила, яка безперервно діє на цю стінку. Величина цієї сили, що віднесена до одиниці поверхні, є *тиском газу*. Величина тиску, незважаючи на дуже малі розміри молекул, вказує на те, що число зіткнень молекул зі стінками дуже велике і що молекули рухаються з великими швидкостями. Об'єм простору, що займають молекули, порівняно з їх власним об'ємом, також, великий. Це видно з того, що при конденсації газу об'єм його зменшується в тисячі разів за рахунок зменшення вільного простору між молекулами.

Вивчення газоподібного стану призвело до встановлення поняття про ***ідеальний газ***. Цим терміном позначається газ, властивості якого точно описуються деякими законами, об'єднаними під загальною назвою ***закони ідеальних газів***. Дослідним шляхом було встановлено, що при низькій густині всі звичайні реальні гази ведуть себе приблизно однаково. Кількісно стан будь-якої маси таких газів описується ***законами ідеальних газів***. Таким чином, ***ідеальний газ*** – це газ, який характеризується значним ступенем розрідження. За таких умов силами міжмолекулярної взаємодії можна знехтувати. При цьому можна знехтувати і об’ємом молекул, оскільки він надзвичайно малий порівняно з об’ємом, який займає газ.

Фізичний стан будь-якої маси ідеального газу визначається трьома параметрами: температурою Т, тиском Р і об’ємом V. Усі ці величини пов’язані між собою певною залежністю, яку називають ***рівнянням стану.*** Воно випливає з трьох газових законів: Бойля-Маріотта, Гей-Люссака і Шарля.

- Закон Бойля-Маріотта (описує залежність об’єму V даної маси газу від тиску Р): ***об’єм даної маси ідеального газу при сталій температурі обернено пропорційний тиску*:**

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 = K,$$

де К – стала величина. Тобто, добуток об'єму газу на тиск при певній температурі є величиною сталою.

Графічно, залежність *P* від *V* (для 1 моль ідеального газу при різних температурах) можна представити у вигляді кривих, які названо ***ізотермами ідеального газу*** (Рис. 1).

- Закон Гей-Люссака (описує залежність об'єму V газу від температури Т): ***об'єм даної маси ідеального газу при сталому тиску прямо пропорційний температурі:***

$$V = K \cdot T,$$

де V – об'єм газу; К – константа;
Т – абсолютна температура (за шкалою Кельвіна, 1К = 273 ^{o}C);

Графічно залежність V газу від температури Т представляють прямими, кожна з яких відображує дану залежність для певного значення тиску. Ці прямі називають ***ізобарами ідеального газу*** (Рис. 2).

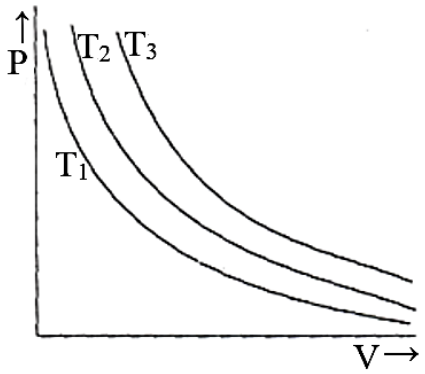


Рис. 1. Ізотерми ідеального газу ($T_1<T_2<T_3$)

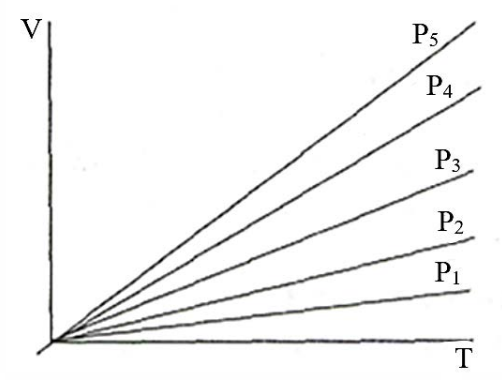


Рис. 2. Ізобари ідеального газу ($P_1<P_2<P_3\ldots$)

Ця залежність спостерігається і для нормальних умов (н.у.): $V_0 = KT_0$.

Нормальними називають умови: Т = 273К (0 ºС), Р = 101325 Па (1 атм або 760 мм рт. ст.).

- За даних умов, як випливає з закону Авогадро: ***1 моль будь-якого газу займає об'єм 22,415 л.*** Кількість молекул, яка міститься в 1 моль є величиною сталою:

$$N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ – число Авогадро.}$$

- Закон Шарля (описує залежність тиску газу Р від температури Т): ***об'єм даної маси ідеального газу при сталому об'ємі прямо пропорційний абсолютній температурі.***

$$P = K \cdot T, \text{ або } \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2},$$

де Р – тиск газу; Т – абсолютна температура; К – константа.

Кожен з цих законів описує властивості будь-якої маси ідеального газу в ізобарному, ізохорному або ізотермічному процесі. Кількісна залежність між всіма параметрами стану (Т, Р, V) для будь-якої маси ідеального газу, називається ***рівнянням стану ідеального газу:***

$$\frac{P \cdot V}{T} = R, \quad \text{або} \quad P \cdot V = R \cdot T,$$

де R – універсальна газова стала.

В такому вигляді рівняння було запропоноване Е. Клапейроном для 1 моль газу. Для використання цього рівняння для будь-якої кількості моль газу Д. І. Менделєєвим було введено величину *n* (кількість моль) і рівняння отримало вигляд:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

В наш час це рівняння називають ***рівнянням Клапейрона-Менделєєва***. Враховуючи величину $n = \frac{m}{M_r}$ рівняння Клапейрона-Менделєєва можна записати:

$$P \cdot V = \frac{m}{M_r} \cdot R \cdot T$$

Даним рівнянням користуються, розраховуючи різні параметри: об’єм V, температуру Т, масу m, молярну масу M_R газу.

Універсальна газова стала. Стала **R** дійсно є універсальною газовою сталою, оскільки вона не залежить від жодних факторів. Чисельне значення її легко визначається за допомогою рівняння: $P \cdot V = nRT$, якщо відомий об'єм, який займає дана кількість певного газу при заданій температурі і тиску (звичайно, у межах умов, в яких можна застосовувати закони ідеальних газів).

Чисельне значення R залежить від того, в яких одиницях представлені інші величини. Припустимо, що газ знаходиться за нормальних умов (Р = 101325 Па і температурі Т = 273,15 К). В цих умовах 1 кмоль газу або $6{,}0238 \cdot 10^{26}$ молекул займають об'єм (за законом Авогадро) 22,415 $м^3$.

Звідси: $R = \frac{PV}{T} = \frac{1{,}01325 \cdot 10^5 \cdot 22{,}41}{273{,}15} = 8312{,}69$ Дж/кмоль·К.

Якщо взято 1 моль газу, то R = 8,314 Дж/ моль·К.

Добуток, що стоїть у чисельнику, має розмірність енергії або роботи. Тому, універсальна газова стала може бути виражена в будь-яких одиницях, що застосовуються для вимірювання енергії або роботи.

У фізико-хімічних розрахунках для цього найчастіше користуються Джоулями оскільки саме в цих одиницях виражають різні енергетичні ефекти

хімічних реакцій та інших процесів. Якщо енергію представити в калоріях, то величина універсальної газової сталої буде дорівнювати:

$$R = \frac{8{,}314}{4{,}1868} = 1{,}987 \ \textit{кал/моль} \cdot \textit{К}.$$

Фізичний зміст універсальної газової сталої. Щоб з'ясувати фізичний зміст універсальної газової сталої, необхідно рівняння Менделєєва-Клапейрона для 1 моль газу $P \cdot V = R \cdot T$ записати для температури *T* та для температури *T+1*, але при однаковому значенні тиску *P*. Віднімаючи перше рівняння від другого і позначаючи зміну об'єму через ΔV, одержуємо $R = P \cdot \Delta V$, тобто *універсальна газова стала R дорівнює роботі розширення (при P = const) 1 моль ідеального газу при підвищенні температури на 1К.*

3. Реальні гази. Рівняння Ван-дер-Ваальса.

Реальні гази – це гази, які існують у природі і перебувають в умовах порівняно високого тиску і низьких температур. До реальних газів не можна застосовувати закони ідеальних газів. Наприклад, для азоту при P = 1 атмосфера добуток PV = 1000, а при P = 430,86 атм. PV = 126,96 (відповідно до закону Бойля-Маріотта, PV є величиною незмінною, тобто, як би сильно не змінювали тиск, добуток PV не повинен змінюватись).

Причинами, що зумовлюють відхилення властивостей реальних газів від властивостей ідеального газу, є:

- наявність взаємного притягання між молекулами;
- наявність у молекул газу власного об'єму, що не враховується при виведенні законів ідеального газу.

Взаємне притягання молекул посилюється із зменшенням відстані між ними. При цьому зростає, також, частина простору, який займають самі молекули. Таким чином, при зменшенні об'єму, що займає газ (внаслідок підвищення тиску або зниження температури) будь-який реальний газ буде демонструвати все більші відхилення від властивостей ідеального газу. І навпаки, при достатньому зниженні тиску або підвищенні температури будь-який реальний газ можна привести у стан, в якому закони ідеальних газів можна буде застосувати до нього з певним ступенем точності.

Для характеристики стану реальних газів необхідно враховувати:

- сили міжмолекулярної взаємодії;
- об'єм молекул газу;
- міжмолекулярні відстані.

Об'єм, який займає дана маса реального газу, складається із об'єму молекул газу й міжмолекулярних відстаней. Тому, при підвищенні тиску (P)

об’єм газу (V) зменшується на деяку величину ***b,*** яку називають *нестискаємим об’ємом,* і дорівнює ***(V-b)***. Величина ***b*** залежить від об’єму молекул, але не дорівнює йому, вона приблизно в 4 рази більша.

Тиск газу пов'язаний з його густиною: $P = a \cdot d^2$, в свою чергу $d = \frac{1}{V}$, де V – питомий об’єм газу. Таким чином, тиск газу може бути збільшений на величину $\frac{a}{V^2}$. Все вище означене поєднується у ***рівнянні Я. Д. Ван-дер-Ваальса*** (1857 р.):

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T,$$

де a і b – емпіричні константи, які залежать від полярності молекул та їх маси.

На теперішній час, практично, не існує іншого рівняння стану, яке б давало зв'язок між параметрами *P, V* і *T* для будь-якої маси реального газу. Із запропонованих понад 160 різних варіантів рівняння стану найбільшого визнання одержало саме рівняння Ван-дер-Ваальса.

Дане рівняння є емпіричним, тобто, параметри, що отримані за розрахунками на основі рівняння, не завжди співпадають з експериментально визначеними. Але, це рівняння задовільним чином описує стан реальних газів при переході їх в рідкий стан. Якщо збільшувати тиск і знижувати температуру, то майже всі гази можна перетворити в рідину. Однак, на таку просту схему накладаються умови, суть яких в тому, що для кожного газу є гранична температура, вище якої газ не зможе бути переведений в рідину навіть при дуже високому тиску. Це так звана *критична температура*. Для зрідження газів необхідна температура нижче критичної, і чим температура нижча, тим менше значення тиску необхідне.

Існування критичної температури було встановлено Д. І. Менделєєвим (1860 р.) при дослідженні деяких властивостей рідин. Він назвав її *температурою абсолютного кипіння* рідин і показав, що вище цієї температури жоден газ не може бути переведений в рідину, як би сильно не знижувати тиск. Т. Ендрю (1869 р.) прийшов до аналогічного висновку при дослідженні властивостей газів багатьох речовин. Зрідження газів одержало широке практичне застосування в промисловості. Амоніак, хлор і деякі інші гази зберігаються і транспортуються, переважно, в рідкому стані. Скраплювання повітря використовується для розділення його на складові частини, головним чином для виділення азоту. Рідкий азот широко застосовується в лабораторній практиці для одержання низьких температур, для зменшення шумів надчутливих електронних приладів, для тривалого зберігання препаратів тощо. Рідкий гелій дає можливість проводити експерименти при температурах, близьких до абсолютного нуля (4К).

Критичній температурі відповідає *критичний тиск і критичний об'єм.* Стан газу, що перебуває під критичним тиском при критичній температурі і займає критичний об'єм, називають *критичним станом.*

4. Рідкий стан. Поверхневий натяг рідин. Методи визначення поверхневого натягу рідин.

Рідина характеризується наявністю відповідно об'єму і відсутністю форми. Сили міжмолекулярного притягання не дають молекулам рідини віддалятися одна від одної на великі відстані і кожна молекула перебуває у сфері дії сусідніх молекул. Тому, рідини характеризуються сталістю об'єму. Незважаючи на те, що сили міжмолекулярної взаємодії достатньо великі, але їх недостатньо, щоб утримувати молекули в певних точках простору. Тому, рідина не має сталої форми, а набуває форми тієї посудини, в якій перебуває. Молекули рідини намагаються зайняти деяке впорядковане розташування в просторі: рідина має об'ємну пружність, як і тверді тіла, завдяки якій протидіють не лише всебічному стисканню, а й всебічному розтягненню.

Властивості рідини залежать також від об'єму молекул, форми та їх полярності. Рідини, які містять полярні молекули, відрізняються властивостями від неполярних. Полярні молекули орієнтуються різнойменними кінцями диполів одна відносно одної; при цьому між ними виникають сили електростатичного притягання. Відбувається асоціювання двох чи більше молекул у комплекс. Асоціювання може бути спричинено, зокрема, утворенням водневих зв'язків між молекулами рідини. Властивості рідин залежать від ступеня асоціації, оскільки для розриву міжмолекулярних зв'язків потрібна значна енергія. Тому, асоційовані рідини (вода, спирт та ін.), мають високу температуру кипіння, меншу леткість тощо. Так, кількісний і якісний склад етанолу й диметилового етеру однаковий (C_2H_6O), але спирт – полярна речовина і належить до асоціатів, тому кипить при вищій температурі, ніж етер (неполярна речовина), який належить до неасоційованих рідин.

Важливою фізико-хімічною властивістю рідини є ***поверхневий натяг.*** Властивості молекул в поверхневому шарі рідини за фізико-хімічними показниками відрізняються від властивостей молекул всередині кожного шару. Кожна молекула всередині рідини притягує до себе інші оточуючі молекули і одночасно, з такою ж силою, притягується рівномірно з усіх боків молекулами, що оточують її. Силове поле кожної молекули всередині рідини симетрично насичене. На молекули, які знаходяться поблизу поверхні, діють слабкі сили притягання з боку межі фаз. Положення таких молекул енергетично не скомпенсоване. Якщо молекула рідини розташована на межі фаз,

некомпенсованість молекулярної взаємодії зростає. Це зумовлено тим, що інтенсивність взаємодії між молекулами рідини значно вища, ніж взаємодія між молекулами рідини та газу. Енергетична некомпенсованість молекул та межі фаз призводять до втягування молекул, розташованих на поверхні, в глибину рідини. Внаслідок цього виникає сила, під дією якої поверхня рідини на межі рідина-газ зменшується до мінімальних розмірів, а молекули поверхні наближаються до молекул нижчих шарів поверхні. При цьому відстань між молекулами поверхневого шару менша, ніж між молекулами внутрішніх шарів.

Молекули, які розташовані на поверхні, не повністю реалізують свою здатність до взаємодії і тому мають не скомпенсований надлишок енергії, який називають ***вільною поверхневою енергією G.***

Відношення надлишку вільної поверхневої енергії G до одиниці площі поділу фаз S називають ***поверхневим натягом***:

$$\sigma = \frac{G_S}{S}$$

де G – поверхнева енергія; S – площа поділу фаз; σ – поверхневий натяг.

Для чистих рідин поверхневий натяг залежить від природи рідини і температури, а для розчинів – від природи розчинника, від природи і концентрації розчиненої речовини.

Розчинені речовини можуть знижувати або підвищувати поверхневий натяг. Речовини, що значно знижують поверхневий натяг даної рідини, називають ***поверхнево-активними*** (ПАР). Для води поверхнево-активними є спирти, мила, білки, жовчні кислоти, глікозиди. Додавання таких речовин до води покращує спінювання, тобто утворення великої кількості нових поверхневих плівок рідини, що пояснюється зниженням поверхневого натягу.

Речовини, які підвищують поверхневий натяг рідини, називають ***поверхнево-неактивними***. Поверхневий натяг води підвищується при розчиненні неорганічних кислот, лугів, деяких солей.

Методи визначення поверхневого натягу:

- за відривом краплі (сталагмометричний метод);
- за висотою підняття рідини в капілярі;
- метод найбільшого тиску бульбашок.

Найчастіше використовується сталагмометричний метод, який базується на застосуванні приладу – ***сталагмометра*** (Рис. 3).

Прилад є капілярною трубкою з верхньою (1) і нижньою (2) мітками, а посередині – розширенням (3). Метод ґрунтується на тому, що крапля, яка утворюється на кінці капілярної трубки (4) сталагмометра, утримується силою поверхневого натягу. Крапля відривається в той момент, коли її вага дорівнює

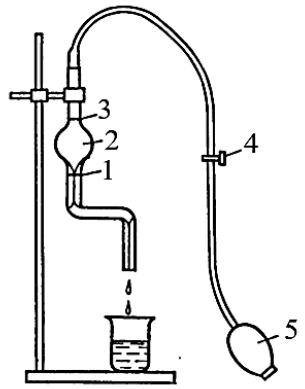


Рис. 3. Сталагмометр:
1, 3 – нижня та верхня мітки;
2 – розширення капіляру;
4 – затискач; 5 – груша.

силі поверхневого натягу, що утримує краплю, або перевищить її на дуже незначну величину. Для рідини з більшим поверхневим натягом відрив крапель ускладнений, і утворювані краплі будуть більші, ніж у рідин з меншим поверхневим натягом, а тому кількість їх буде менша. Сталагмометр заповнюють рідиною і підраховують число крапель n, що витікають з об'єму V. Потім прилад заповнюють дистильованою водою і, також, рахують число крапель води n_0, що витікає із цього самого об'єму V.

Якщо з об'єму V витікає n крапель рідини, густина якої ρ, то вагу краплі (m) визначають за рівнянням:

$$m = \frac{V\rho g}{n}$$

де g – прискорення вільного падіння.

Сила поверхневого натягу, що утримує краплю, дорівнює 2πrσ, де 2πr – довжина кола отвору капіляра, від якого відривається крапля.

В момент відриву краплі досліджуваної рідини справедливе рівняння:

$$\frac{V\rho g}{n} = 2\pi r\sigma, \text{ а для води } \frac{V\rho_0 g}{n_0} = 2\pi r\sigma_0$$

де σ_o – поверхневий натяг води; ρ_o – густина води; n_o – число крапель води.

Якщо поділити одне рівняння на інше, отримаємо залежність:

$$\frac{\rho n_0}{\rho_0 n} = \frac{\sigma}{\sigma_0}$$

з якої можна одержати формулу для визначення ***поверхневого натягу***:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{\rho_0 n}$$

Для визначення вологості ґрунтів часто використовують ***метод капілярного підняття***, який базується на вимірюванні висоти ***h*** рідини в капілярі. Поверхневий натяг розраховують за рівнянням:

$$\sigma = \frac{rh\rho g}{2}$$

де r – радіус капіляра; h – висота підняття рідини в капілярі; ρ – густина рідини; g – прискорення вільного падіння. Поверхневий натяг виражається в одиницях сили на одиницю довжини (н/м^2), або величиною енергії на одиницю площі (Дж/м^2).

Поверхневий натяг є одним із факторів, що визначає форму клітини і її частин. Локальним змінам поверхневого натягу належить важлива роль у процесах сприйняття і передачі нервових імпульсів, у фагоцитозі та проникності клітинних мембран.

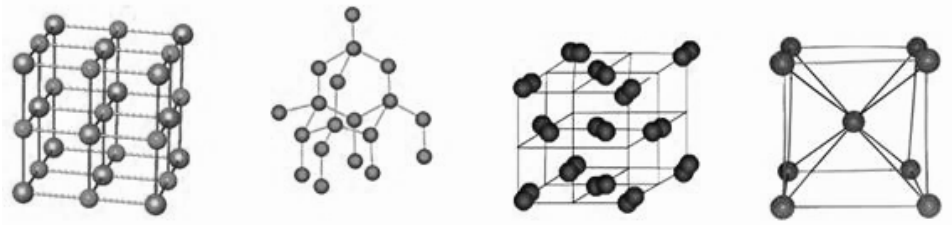
5. Твердий стан речовини. Типи кристалічних ґраток.

Будь-яка речовина в твердому стані може мати кристалічну або аморфну будову. Кристалічні речовини мають певну внутрішню структуру, зумовлену правильним розміщенням частинок у чітко визначеному періодично повторюваному порядку. Розміри кристалів можуть бути різні: від дуже дрібних до гігантських.

Характерні риси кристалічних тіл: строго визначена температура кипіння та явище *анізотропії*. Це пов'язано з тим, що в кристалах теплопровідність, швидкість росту кристалів, механічна міцність, швидкість розчинення та інші властивості в різних напрямках неоднакові: слюда легко поділяється на пластівці тільки в одному напрямку (паралельно до її поверхні), в інших напрямках для руйнування слюди потрібно значно більше зусилля.

Аморфні речовини плавляться і киплять в інтервалі температур. Охолодження їх не супроводжується утворенням кристалічних структур. Типовими представниками аморфних тіл є звичайне силікатне скло. Аморфні тіла *ізотропні*, тобто сталість властивостей (теплопровідності, електропровідності, механічних властивостей) проявляється в усіх напрямках однаково.

Властивості кристалічних речовин визначаються особливостями їх кристалічних ґраток, які представляють собою умовний каркас, що утворений з перетинаючи прямих ліній, в центрах перетину знаходяться активні частини. В залежності від природи цих частинок розрізняють чотири ***типи кристалічних ґраток***: атомні, молекулярні, іонні, металічні (Рис. 4):



Іонна Атомна Молекулярна Металічна

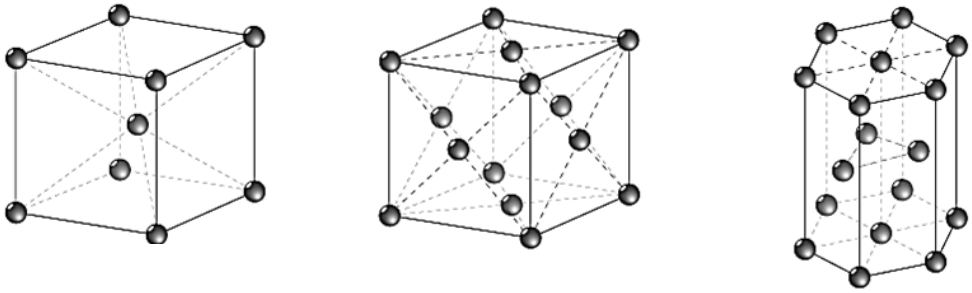
Рис. 4. Схеми кристалічних ґраток різних типів

Молекулярні кристалічні ґратки: в вузлах знаходяться молекули, які зв'язані силами міжмолекулярних взаємодій (ван-дер-вальсові сили). Сили ці порівняно слабші за електростатичні або сили ковалентних зв'язків, тому речовини з молекулярним типом ґратки мають малу твердість, низькі температури плавлення й кипіння, їхні розчини мають низьку електропровідність. До таких речовин належать органічні сполуки, вода (лід), карбон(IV) оксид (сухий лід).

Атомні кристалічні ґратки: побудовані з атомів, які зв'язані ковалентним зв'язком. Усі зв'язки в таких кристалах рівноцінні і дуже міцні, тому речовини з атомними кристалічними ґратками дуже тверді, мають високу температуру кипіння та майже нерозчинні. До таких речовин належать алмаз, графіт, силіцій, карборунд та ін.

Іонні кристалічні ґратки: в вузлах знаходяться позитивно і негативно заряджені іони, які зв'язані між собою силами електростатичного притягання. Такі ґратки мають більшість солей і деякі оксиди, до складу яких входять елементи з дуже різною електронегативністю. Речовини з іонною кристалічною граткою мало леткі, з високою температурою плавлення, їхні розплави і розчини добре проводять електричний струм.

Металічні ґратки відрізняються від усіх розглянутих типів (Рис. 5). У вузлах ґраток типових металів містяться позитивно заряджені іони, між якими рухаються електрони в особливому, так званому, вільному стані. Вони неначе скріплюють однойменно заряджені іони металу в дуже щільну кристалічну гратку. В свою чергу, самі електрони утримуються іонами металу і не можуть самочинно покинути гратку. За рахунок вільних електронів метали характеризуються електропровідністю, теплопровідністю, ковкістю.



Fe, Na, Ba Cu, Ag, Al Zn, Mg, Cr

Рис. 5. Схеми кристалічних ґраток різних металів

Міцність зв'язку між частинками, що утворюють кристали, характеризується енергією, яку потрібно витратити для зруйнування кристалічної ґратки й віддалення частинок, з яких вона складається на таку відстань, при якій вони вже можуть взаємодіяти. Таку енергію називають

енергією кристалічної ґратки і виражають у кДж/моль речовини. Чим вища енергія кристалічної ґратки, тим міцніший кристал. Так, для NaCl ця енергія становить 771 кДж/моль, а для KJ – 687 кДж/моль.

Кристалічні ґратки руйнуються при плавленні, випаровуванні і розчиненні твердих речовин. Усі ці процеси потребують витрати енергії, величина якої залежить від енергії кристалічної гратки.

6. Плазма.

Плазма – це частково або повністю іонізований газ, в якому густина позитивних і негативних зарядів практично однакова. Термін «плазма» був введений в 1929 році американськими вченими І. Ленгмюром і Л. Тонксом. Речовина, яка розігріта до температури в сотні тисяч і мільйони градусів, вже не може складатися із звичайних нейтральних атомів. При таких високих температурах атоми стикаються один з одним з такою силою, що не можуть зберегтися в цілісності. При ударі атоми розділяються на більш дрібні складові – атомні ядра й електрони, які наділені електричними зарядами: електрони – негативним, а ядра – позитивним. Суміш цих частинок це і є *плазма* – своєрідний стан речовини, який дуже сильно відрізняється від відносно холодного газу за властивостями. Під *плазмою розуміють газ, що складається з електрично заряджених і нейтральних частинок, в якому сумарний електричний заряд дорівнює нулю.*

Середні кінетичні енергії різних типів частинок, що утворюють плазму, можуть бути різними. Тому, в загальному випадку, плазму характеризують не одним значенням температури, а декількома: розрізнюють електронну температуру Te, іонну температуру Ti, температуру нейтральних атомів Ta. Плазму з іонною температурою Ti < 105K називають ***низькотемпературною***, а з Ti > 106K – ***високотемпературною***. Низькотемпературна плазма знаходить застосування в газорозрядних джерелах світла, газових лазерах.

Властивості плазми:

1. Ступінь іонізації – визначається як відношення числа іонізованих частинок до загальної кількості частинок. Для ***низькотемпературної плазми*** характерний невеликий ступінь іонізації (< 1 %). Оскільки така плазма досить часто застосовується в плазмових технологіях, іноді її називають ***технологічною плазмою***. Найчастіше її створюють за допомогою електричних полів, які прискорюють електрони, які, в свою чергу, іонізують атоми. Електричні поля вводяться в газ за допомогою індуктивного або ємкісного зв'язку. Типові застосування низькотемпературної плазми включають: плазмову модифікацію властивостей поверхні, плазмове трується поверхонь

(напівпровідникова промисловість), очищення газів і рідин (озонування води і спалення частинок сажі в дизельних двигунах). ***Високотемпературна плазма*** майже повністю іонізована (ступінь іонізації ~100 %). Звичайно, саме її розуміють під «*четвертим агрегатним станом речовини*». Прикладом може служити Сонце.

2. Густина – також є найбільш важливою властивістю плазми поряд з температурою, яка має фундаментальну важливість для самого існування плазми. Під густиною слід розуміти густину електронів, тобто, число вільних електронів в одиниці об'єму. Густина іонів зв'язана з густиною електронів за допомогою середнього зарядового числа іонів.

3. Квазінейтральність. Оскільки плазма є дуже хорошим провідником, електричні властивості мають важливе значення. Потенціалом плазми або потенціалом простору називають середнє значення електричного потенціалу в даній точці простору. У випадку, якщо в плазму внесено будь-яке тіло, його потенціал, в загальному випадку, буде менше за потенціал плазми внаслідок виникнення дебаєвського шару. Такий потенціал називають *плаваючим потенціалом*. Внаслідок значної електричної провідності плазма прагне екранувати всі електричні поля. Це призводить до явища квазінейтральності, коли густина негативних зарядів дорівнює густині позитивних зарядів. Прикладом неквазінейтральної плазми є пучок електронів. Однак, густина такої плазми повинна бути дуже мала, інакше вона швидко розпадеться за рахунок кулонівського відштовхування.

Отримання плазми. Щоб перевести газ в стан плазми, треба відірвати хоча б частину електронів від атомів, перетворивши ці атоми в іони. Такий відрив від атомів називають *іонізацією*. В лабораторних умовах плазма утворюється в електричному розряді в газі, в процесах горіння й вибуху. У природі і техніці іонізація може відбуватися різними шляхами. Самі поширені з них:

- Іонізація тепловою енергією.
- Іонізація електричним розрядом.
- Іонізація тиском.
- Іонізація лазерним випромінюванням.

Використання плазми. Найбільш широко плазма застосовується в світлотехніці – в газорозрядних лампах, що освітлюють вулиці, світлових рекламах (неонова або аргонова плазма). Іскра, яка проскакує між дротами, складається з плазми електричного розряду в повітрі. Дуга електричного зварювання також плазма. Будь-яка речовина, що нагріта до досить високої температури, переходить в стан плазми. Легше усього це відбувається з парами лужних металів, таких, як натрій, калій, цезій. Звичайне полум'я володіє деякою теплопровідністю, тобто, незначно іонізоване, тому є плазмою. Причина цієї

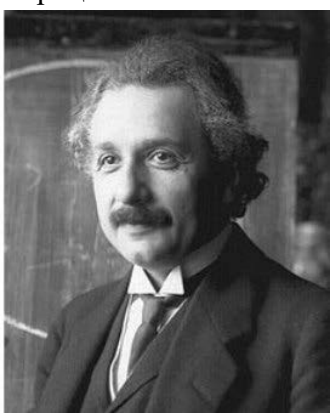
провідності – невеличкі домішки натрію, який можна розпізнати за жовтим світінням. Для повної іонізації газу потрібна температура в десятки тисяч градусів.

Існують генератори низькотемпературної плазми – *плазмотрони*, в яких використовується електрична дуга. За допомогою плазмотрона можна нагріти майже будь-який газ до 7000–10000 градусів за соті і тисячні частки секунди. З створенням плазмотрона виникла нова область науки – *плазмова хімія*. Багато хімічних реакцій прискорюються або протікають тільки в плазмовому струмені. Розробляються різні схеми плазмового прискорення заряджених частинок.

7. Конденсат Бозе-Ейнштейна.

Конденсат Бозе-Ейнштейна, так було названо у 2001 році особливий, п'ятий агрегатний стан речовини, що додався до відомих – твердого, рідкого, газоподібного і плазмового, який було відкрито американськими фізиками Еріхом Корнеллом, Карлом Вейманом і німецьким фізиком Вольфгангом Кеттерле, за що всі вони отримали Нобелевську премію. Принципова можливість переходу речовини в такий стан при охолодженні до температур, що максимально наближаються до абсолютного нуля, була передбачена індійським фізиком Ш. Бозе і А. Ейнштейном ще в 1924 році.


Ш. Бозе (1894–1974)


А. Ейнштейн (1879–1955)

Головна проблема полягала в тому, щоб добитися глибокого охолодження речовини. Температуру газу слід було довести до рівня всього на декілька стомільйонних частин градуса вище за абсолютний нуль. Для досягнення таких температур було використано комбінацію двох методів глибокого охолодження, розроблених відносно недавно: лазерного охолодження та охолодження випаровуванням. Отриманий таким чином конденсат представляє газову хмарку, що висить в магнітно-оптичній пастці, складається з 2000 атомів рубідію і має температуру, лише на дві стомільйонних долі градуса вище за абсолютний нуль.

Головна особливість даного конденсату полягає в тому, що атоми при таких температурах переходять на найнижчий енергетичний рівень зі всіх можливих. Всі вони втрачають свою індивідуальність і починають поводитися, немов один гігантський атом. Утворюється абсолютно незвичайна речовина, що є, в той же час, хвилею, як будь-яка елементарна частинка. Вперше такий конденсат було отримано з атомів рубідію, потім натрію.

Для більш глибокого розуміння природи цього стану слід знову повернутися до ідеального газу, який при звичайних температурах складається з множини хаотично рухомих атомів, які стикаються між собою і відлітають один від одного. При охолодженні атоми уповільнюються в своєму русі і відстань між ними скорочується, поки вони не зберуться в одну щільну масу. Потім, при наближенні температури до абсолютного нуля, рух атомів перетвориться на вібрацію, вони тисячократно збільшаться в розмірах і втратять свої строгі контури – це вже будуть не атоми, а безформні «хмари», що проходять одна крізь одну. Дві найповільніші центральні хмари зіллються в одну і утворять єдину еліпсоїдну сферу, яка потім поглине решту всіх інших хмар. У результаті перед нами з'явиться одна велика хмара, в якій вже неможливо буде розрізнити окремі частинки, але ця хмара володітиме властивостями частинок, з яких вона утворилася.

Так виглядає модель утворення конденсату Бозе-Ейнштейна (КБЕ), найхолоднішого газу у Всесвіті. Як відомо з квантової механіки, атоми характеризуються одночасно корпускулярно-хвильовими функціями. При охолодженні газу рух частинок сповільнюється і корпускулярна функція атомів (що визначає їх просторове положення) втрачає своє значення, а хвильова функція (що визначає квантовий стан) – гранично зростає.

Як відомо, всі елементарні частинки підрозділяються на ферміони і бозони. Ферміони, до яких відносяться електрони, протони і нейтрони, не можуть знаходитися в одному квантовому стані. Бозони, до яких відносяться фотони, за певних умов з'єднуються в ідентичні квантові стани. Складні частинки, такі як атоми, також є або ферміонами, або бозонами. Атом виступає як бозон, коли він складається з парного числа ферміонів – електронів, протонів і нейтронів. Всі атоми певної речовини характеризуються однаковою хвильовою функцією. Коли газ, що складається з атомів-бозонів, охолоджується до наднизьких температур, хвильові функції атомів накладаються одна на одну, внаслідок чого всі атоми акумулюються в один квантовий стан.

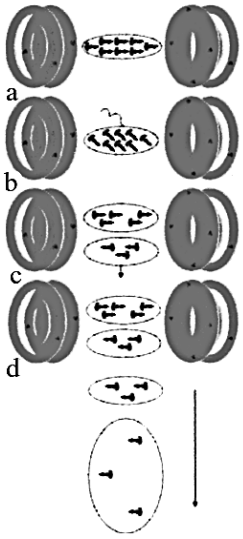
Таким чином, КБЕ, як і будь-яка інша речовина, складається з окремих атомів, але, на відміну від звичайної речовини, атоми втрачають в нім свою індивідуальність. Стає неможливим відрізнити частинку від цілого, тобто, утворюється конгломерат атомів, що володіє квантовими властивостями

одного окремо взятого атома. Цей гігантський квазі-атом більше звичайного в 100 тисяч разів. Завдяки своїм розмірам, КБЕ дає експериментаторам унікальну можливість безпосередньо перевіряти на практиці теоретичні положення квантової механіки.

Вперше речовина, що має властивості КБЕ, була отримана в 1938 році. Вчені-фізики П. Капиця і Дж. Аллен охолодили Гелій-4 до температури нижче 2,2К, внаслідок чого цей газ набув властивостей надтекучої рідини, що абсолютно не має в'язкості. Надтекучий гелій демонструє незвичайні властивості: він може виливатися вгору з відкритого контейнера або розтікатися по вертикальних стінках. Надтекучість гелію зумовлена тим, що частина атомів гелію (до 10 %) перетворюється на КБЕ.

На основі конденсату Бозе-Ейнштейна німецьким фізиком В. Кеттерле у 1996 році було побудовано перший атомний лазер. Оптичний лазер, як відомо, випускає когерентне випромінювання, тобто всі фотони, що випускаються ним, мають однакову енергію, довжину і фазу хвилі. Якщо замість світла використовувати синхронізовані атоми – такі, що складають конденсат Бозе-Ейнштейна, – це й буде атомний лазер, який є більш ефективним за оптичний.

Між оптичним і атомним лазерами є як аналогії, так і відмінності. Аналогом активного середовища оптичного лазера в атомному виступає Бозе-конденсат з ультрахолодних атомів. В обох випадках зовнішня енергія приводить до того, що з активного середовища вириває́ться когерентне випромінювання. Але, відбувається це не в результаті спонтанного випромінювання атомів активного середовища, як в оптичному лазері, а внаслідок складнішої взаємодії атомів, що призводить до утворення своєрідних крапель «рідкого світла». Вони мають трохи меншу швидкість, ніж фотони, але набагато більшу енергією.



Принципова схема атомного лазера.

Спочатку КБЕ утримується магнітною пасткою (a). У всіх атомів при цьому електронні спіни спрямовані паралельно магнітному полю (умовний напрям «вгору»). Потім короткий імпульс високочастотного випромінювання «нахиляє» спіни атомів (b). Згідно принципів квантової механіки, «нахилений» спін є суперпозицією (сумішшю) станів «спін – вгору» і «спін – вниз». Атоми зі спіном «вниз» одразу виштовхуються магнітним полем. Атомна «крапля» «рідкого світла» виводиться з магнітної пастки (c) і потім розширюється, спрямовуючись до мітки (d).

Але, цікавий атомний лазер не тільки потужністю. Як припускають вчені, за допомогою атомного лазера можна буде виготовляти мікросхеми з найпоширенішими можливостями. Так, в Інституті квантової оптики імені М. Планка був створений мікрочіп розмірами з поштову марку. Він поміщений в резервуар, що містить мініатюрну оптичну пастку, яка дозволяє отримувати КБЕ. Такий мікрочіп може стати основою комп'ютерів з надзвичайними можливостями за швидкодією.

ЛЕКЦІЯ ІІ

ТЕМА: ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ ТА ТЕРМОХІМІЇ

Мета: Сформувати уявлення про основні термодинамічні функції й параметри, їх значення; засвоїти закони хімічної термодинаміки та їх застосування.

Навчальні питання:

1. Предмет хімічної термодинаміки. Параметри стану. Функції стану.
2. Перший закон термодинаміки. Внутрішня енергія. Ентальпія.
3. Ентропія. Другій закон термодинаміки.
4. Третій закон термодинаміки. Рівняння Гіббса-Гельмгольца. Критерії спрямованості самочинних процесів.
5. Термохімія. Закони термохімії (Лавуазьє-Лапласа, Гесса).
6. Теплоємність. Температурна залежність теплового ефекту реакції. Рівняння Г. Р. Кірхгофа.

1. Предмет хімічної термодинаміки. Параметри стану. Функції стану.

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

лише до систем, що складаються з великої кількості окремих частинок, а також визначення можливості протікання процесів в певних умовах.

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

Розрізняють системи:

- *Ізольовані і відкриті* (систему, яка не здатна обмінюватись з іншими системами речовиною і енергією, називають *ізольованою,* в іншому випадку систему називають *відкритою)*.
- *Гомогенні та гетерогенні* (якщо властивості системи у всіх її частинах однакові, систему називають *гомогенною;* якщо система складається з різних за властивостями частин, відокремлених поверхнею розділу, її називають *гетерогенною).*

Система складається із фаз. **Фаза** – це сукупність однакових гомогенних частин гетерогенної системи, відокремлених поверхнею розділу, і яка характеризується однаковими фізичними властивостями в усіх своїх точках. Система може складатись з декількох речовин, які перебувають в однаковому агрегатному стані, але містити декілька різних фаз. Наприклад, система, яка складається з рідкої води та декількох шматочків льоду, є гетерогенною і містить дві фази – воду та лід, тобто фаза і агрегатний стан не є однаковими за змістом. Суміш рідкої олії і води – система перебуває в рідкому агрегатному стані, але є двохфазною.

Стан системи визначається сукупністю її фізичних і хімічних властивостей. Величини, що визначають властивості системи, називаються ***параметрами стану:*** температура, тиск, об′єм (*T, P, V*). Доки параметри залишаються незмінними, вважають, що система перебуває в стані термодинамічної рівноваги. Але, в системі можуть відбуватися певні процеси. Під ***процесом*** розуміють будь-яку зміну стану системи, яка супроводжується зміною хоча б одного параметру.

Процеси класифікують в залежності від того, який параметр залишається сталим:

- ізобарний (*P = const*);
- ізотермічний (*T = const*);
- ізохорний (*V = const*).

Зміна будь-якого з параметрів стану призводить до зміни стану системи. В термодинаміці широко використовують поняття *рівноважних* і *обернених* процесів.

Рівноважним називають процес, що відбувається через безперервний ряд станів рівноваги. При цьому під рівноважним станом слід розуміти такий стан, який набуває система після закінчення всіх самочинних процесів і в якому

перебуває тривалий час за умов відсутності будь-якого процесу ззовні. Поняття рівноважного процесу є абстракцією, тому що в дійсності таких процесів не існує. Вони можуть бути лише наближеними до рівноважних.

Обернений термодинамічний процес – це процес, який можна здійснити в зворотному напрямку без будь-яких змін в системі або навколишньому середовищі. Поняття оберненого процесу також є абстрактним і тому вважають поняття рівноважного і оберненого процесів співпадаючими.

Властивості системи, які залежать від параметрів стану, але не залежать від шляху, яким система прийшла в даний стан, називаються ***функціями стану:***

- внутрішня енергія (*U*);
- ентальпія (*H*);
- ентропія (*S*);
- ізобарно-ізотермічний потенціал або енергія Гіббса (*G*).

2. Перший закон термодинаміки. Внутрішня енергія. Ентальпія.

Одним із постулатів, на якому базується термодинаміка є ***перший закон термодинаміки,*** який є виразом закону збереження й перетворення енергії стосовно термодинамічних процесів.

Існує декілька формулювань першого закону термодинаміки, а саме:

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

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

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

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

Розглянемо термодинамічну систему, яка характеризується певним значенням внутрішньої енергії ***U. Внутрішня енергія*** термодинамічної системи дорівнює сумі кінетичної і потенціальної енергії всіх частинок, які складають дану систему, без урахування кінетичної і потенціальної енергії системи в цілому. Якщо система є твердим тілом, то внутрішня енергія цього тіла

складається з кінетичної енергії поступового, обертального і коливального рухів молекул (атомів), енергії міжмолекулярної взаємодії, енергії руху електронів в атомах і т. ін.

Позначимо теплоту й роботу, відповідно, літерами ***q*** і ***W*** і будемо вважати їх позитивними, якщо теплота надається даній системі від навколишнього середовища, а робота здійснюється системою проти зовнішніх сил. На основі першого закону термодинаміки, якщо даній системі надати певну кількість теплоти, то вона буде витрачатися на збільшення внутрішньої енергії і на виконання системою роботи проти зовнішніх сил, тобто:

$$\boldsymbol{q = \Delta U + W},$$

де $\boldsymbol{\Delta U = U_2 - U_1}$,

U_2 – внутрішня енергія системи наприкінці реакції;

U_1 – внутрішня енергія системи на початку реакції;

W – величина роботи системи проти зовнішніх сил.

З даного рівняння отримаємо величину ΔU:

$$\boldsymbol{\Delta U = q - W},$$

де W – робота зовнішніх сил над системою.

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

Перший закон термодинаміки для різних процесів:

- для ***ізотермічного*** ($T = const$): оскільки температура є сталою, то внутрішня енергія є незмінною, тобто $\Delta U = 0$, отже $\boldsymbol{q = W}$;
- для ***ізохорного*** процесу ($V = const$): енергія, яку отримує система шляхом теплообміну витрачається на збільшення внутрішньої енергії, тобто, якщо $V = const$, то $\Delta V = 0$, тоді робота розширення $W = p\,\Delta V = 0$. Таким чином, $\boldsymbol{q = \Delta U}$;
- для ***ізобарного*** процесу ($P = const$): $W = p\,\Delta V$; отже, $\boldsymbol{q = \Delta U + p\,\Delta V}$;
- для адіабатичного процесу: $q = 0$; $\boldsymbol{W = -\Delta U}$.

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

$$\boldsymbol{H = U + PV}.$$

Дану функцію використовують для характеристики систем, які існують в умовах сталого тиску, оскільки більшість хімічних процесів – ізобарні ($P = const$), тобто протікають у відкритих системах при Р = 1 атм (101325 Па).

Ентальпія, як і внутрішня енергія, є функцією стану системи, тобто, її зміна (ΔH) залежить від значень U, P, і V в початковому і кінцевому стані і не залежить від шляху процесу:

$$\Delta H = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

Процеси, внаслідок яких ентальпія системи збільшується ($H_2 > H_1$, тобто $\Delta H > 0$), називаються ***ендотермічними***, вони супроводжуються поглинанням теплоти. Процеси, при яких ентальпія зменшується ($H_2 < H_1$, тобто $\Delta H < 0$), називаються ***екзотермічними***, під час таких процесів відбувається виділення теплоти.

Таким чином, теплота, яка поглинається або виділяється в ізобарно-ізотермічному процесі, дорівнює зміні ентальпії:

$$\boldsymbol{q_p = \Delta H}$$

В ізохорному процесі, оскільки зміни об′єму системи не відбувається, дане рівняння має вигляд:

$$\boldsymbol{q_V = \Delta U}$$

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

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

3. Ентропія. Другій закон термодинаміки.

Другий закон термодинаміки базується на понятті **ентропії** (Р. Клаузіус, 1850 р.). Особливістю даного закону є те, що він застосовується лише для систем, що складаються з достатньо великої кількості частинок. Закон встановлює можливість, спрямованість і межу протікання самочинних процесів.

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

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

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

Несамочинні процеси завжди супроводжуються самочинними. Прикладом таких процесів може бути взаємоперетворення теплоти (Q) і роботи (W). Робота й теплота нерівноцінні і це можна пояснити з позицій молекулярно-кінетичної теорії. При перетворенні $W \rightarrow Q$ відбувається перетворення упорядкованого руху частинок системи в хаотичний рух (самочинний процес). Якщо $Q \rightarrow W$, то хаотичний рух перетворюється в спрямований, а це зумовлює певні труднощі, тобто даний процес є не самочинним.

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

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

де S_2 – ентропія системи в кінцевому стані;

S_1 – ентропія системи на початку реакції.

Саме на цій термодинамічній функції ґрунтується другий закон термодинаміки і з її використанням можливо визначити імовірність протікання самочинних процесів.

Другий закон термодинаміки, як і перший, має декілька формулювань:

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

Існують різні методи визначення можливості і напрямку самочинних процесів:

- Метод факторів інтенсивності.
- Метод термодинамічних функцій.

Найбільш зручним вважають метод термодинамічних функцій. Він полягає в тому, що для конкретних умов існування системи обирають певну термодинамічну функцію таким чином, щоб напрямку самочинного процесу відповідала її зміна в напрямку зменшення або збільшення, а стану рівноваги

відповідало її максимальне або мінімальне значення. Тобто, самочинний процес може відбуватися лише в бік досягнення відповідною термодинамічною функцією екстремального значення: в стані рівноваги ця функція набуває свого максимального значення.

В ізольованій системі такою функцією є ентропія (*S*).

Ентропія – це величина, зміна якої дорівнює теплоті, що надається системі оберненим термодинамічним процесом:

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

З використанням величини ентропії для ізольованих систем **другий закон термодинаміки** формулюється таким чином: *В ізольованих системах самочинно можуть відбуватись тільки такі процеси, при яких ентропія збільшується, і стану стійкої термодинамічної рівноваги відповідає її максимальне значення.*

Зміну ентропії ΔS^0 хімічних реакцій можна обчислити за рівнянням:

$$\Delta S^0_{х.р.} = \sum iS^0_{(кін.)} - \sum iS^0_{(поч.)}$$

Якщо отримане значення $\Delta S^0_{х.р.} > 0$, то даний процес може відбуватися **самочинно в прямому напрямку**.

У випадку, коли розраховане значення $\Delta S^0_{х.р.} < 0$, процес не може відбуватися самочинно за стандартних умов в прямому напрямку.

Якщо $\Delta S^0_{х.р.} = 0$ – система перебуває в стані термодинамічної рівноваги.

Вцілому величина ентропії утворення речовини залежить від її агрегатного стану і зменшується в ряді: газ – рідка речовина – тверда речовина.

Для якісної оцінки зміни $\Delta S_{х.р.}$ в хімічних реакціях можна порівнювати кількість тільки газоподібної речовини до і після реакції. Чим більшою буде кількість таких речовин, тим більшою буде і величина $\Delta S_{х.р.}$.

Так, у реакції: $2C_{(Т)} + O_{2(Г)} = 2CO_{(Г)}$ з 1 моль $O_{2(Г)}$ утворюється 2 моль $CO_{(Г)}$, отже, $\Delta S^0_{х.р.} > 0$.

У реакції $2H_{2(Г)} + O_{2(Г)} = 2H_2O_{(Г)}$ з 3 моль газоподібних речовин утворюється 2 моль, тому, $\Delta S^0_{х.р.} < 0$.

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

Для закритих систем аналогічними функціями є термодинамічні потенціали: енергія Гельмгольца *F* (ізохорно-ізотермічний потенціал) і енергія Гіббса *G* (ізобарно-ізотермічний потенціал). В хімії енергія Гіббса має більш поширене використання, ніж енергія Гельмгольца, тому, що хімічні процеси найчастіше відбуваються при сталому тиску, а не при сталому об'ємі. Енергію Гельмгольца і енергію Гіббса можна представити рівняннями:

$$F = U - TS,$$
$$G = H - TS.$$

Ці два термодинамічні потенціали є функціями стану. Вони залежать від природи речовин (що приймають участь у реакції), їх маси і температури. Абсолютні значення термодинамічних потенціалів невідомі, а для розрахунків використовують зміни потенціалів (ΔF і ΔG, кДж/моль).

Більшість процесів у природі являють собою два одночасних явища: передачу енергії та зміну в упорядкованому розташуванні частин. В такому випадку при проходженні хімічних процесів одночасно діють дві тенденції: прагнення системи до зменшення внутрішньої енергії й ентальпії та збільшення ентропії. Обидві ці тенденції відображує ізобарно-ізотермічний потенціал або енергія Гіббса:

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

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

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

Чисельне значення ΔG залежить від природи речовини, його кількості і температури. Значення ΔG при $T = 298\ K$ і P = 1 атм. позначають ΔG^0_{298} і називають стандартною зміною енергії Гіббса. ΔG^0_{298} для будь-яких речовин знаходять з довідника.

За характером зміни ΔG можна робити висновки стосовно самочинного здійснення хімічного процесу в тому чи іншому напрямку, якщо $P = const$, $T = const$:

- $\Delta G < 0$ ($\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$) – хімічна реакція відбувається самочинно в прямому напрямку;

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

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

Якщо $\Delta H < 0$ і $\Delta S < 0$, то самочинний перебіг реакції можливий лише за умов $\Delta H > T \cdot \Delta S$, що відбувається лише при достатньо низьких температурах. Тобто, при низьких температурах найбільш вірогідне самочинне протікання екзотермічних реакцій, незважаючи на те, що ентропія системи зменшується.

При високих температурах найбільш вірогідне протікання реакцій, які супроводжуються зростанням ентропії ($\Delta S > 0$), у тому числі й ендотермічних реакцій ($\Delta H > 0$). Необхідно враховувати, що реакції, зазвичай, проходять в умовах, відмінних від стандартних, тому за значенням ΔG^0 можна лише приблизно передбачити напрямок протікання реакції. В інших умовах критеріями спрямованості самочинних процесів і рівноваги є такі термодинамічні функції, як *U, H, F*. В залежності від конкретних умов існування системи таким критерієм може бути одна з таких функцій:

- при *V = const S = const* – такою функцією є внутрішня енергія (*U*);
- при *P = const S = const* – ентальпія (*H*);
- при *V = const T = const* – енергія Гельмгольца (*F*).

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

Третій закон термодинаміки характеризує загальні закономірності поведінки речовин поблизу абсолютного нуля температур. Одним із виразів цього закону є **теплова теорема Нернста**, яка не потребує доказів і є постулатом: *для реакцій, що відбуваються в конденсованих системах, при наближенні системи до абсолютного нуля, криві ΔG та ΔH співпадають і мають спільну дотичну, яка паралельна вісі абсцис.* Таким чином, поблизу $T = 0$, $\Delta G = \Delta H$, тобто, більшість властивостей речовин не залежать від температури.

У 1912 році М. Планк запропонував постулат, який також одержав назву ***третього закону термодинаміки***: при наближенні системи до абсолютного нуля температури ($T \to 0$) ентропія S^0 чистої кристалічної речовини без дефектів у кристалічній гратці прямує до нуля. Він стверджує, що при наближенні до абсолютного нуля спостерігається повна впорядкованість, і макростан кристала чистої речовини може бути реалізований лише одним

способом. Постулат М. Планка дає змогу визначити абсолютну ентропію $S_т$ усіх чистих речовин при певній температурі, яка чисельно дорівнює зміні ентропії при рівноважному переході 1 моль кристалічної речовини від абсолютного нуля до даної температури:

$$S_T = \int_0^T \frac{CdT}{T},$$

де C – молярна теплоємність речовини.

Таким чином, хімічна термодинаміка дозволяє встановити принципову можливість протікання будь-якої хімічної реакції і вирішити питання про умови її рівноваги. Але, термодинаміка не може відповісти на питання, як швидко, тобто з якою швидкістю можна досягнути стану рівноваги. Вивченням швидкості хімічних реакцій займається інша наука – ***хімічна кінетика*.**

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

Наука, що вивчає енергетичні ефекти хімічних реакцій, їх залежність від хімічного складу й будови реагуючих речовин, а також від умов проведення реакції, називається **термохімією.** Термохімію необхідно розглядати, як розділ ***термодинаміки*.** Хімічні реакції супроводжуються виділенням або поглинанням енергії. Енергетичні ефекти реакцій виявляються в різних формах: тепловій, механічній, світловій, електричній. У багатьох реакціях енергія може виділятися одночасно в різних її формах. Більшість хімічних реакцій супроводжуються виділенням енергії у вигляді теплоти.

Кількість теплоти, що виділяється або поглинається системою в ході процесу в умовах: $V = const$, $T = const$, однаковій температурі початкових речовин та продуктів реакції і якщо в системі наявна лише робота розширення, називається ***тепловим ефектом реакції*** **(**ΔH). Тепловий ефект реакції виражають в кДж (Дж) і відносять до взаємодії такої кількості моль речовини, яка відповідає рівнянню реакції. Хімічні рівняння, в яких поряд з хімічними формулами речовин вказані їх агрегатні стани та тепловий ефект реакції, називають ***термохімічними*.** Запис термохімічного рівняння:

$$C_{(графіт)} + O_{2(Г)} = CO_{2(Г)}, \quad \Delta H = -393{,}5\ кДж.$$

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

Теплотою (ентальпією) утворення речовини називають тепловий ефект реакції утворення 1 моль речовини з простих речовин. Теплота утворення, яка

визначена при тиску в 1 атм (Р = 1 атм) і стандартній температурі (t = 25 °С або 298К), називається ***стандартною.*** Стандартну теплоту утворення позначають ΔH^0_{298} і виражають в кДж/моль. Значення ΔH^0_{298} для деяких речовин наведені в таблицях стандартних теплот утворення. Табличні значення дозволяють розраховувати теплові ефекти багатьох реакцій, не вдаючись до експерименту. Стандартні ентальпії утворення простих речовин (O_2, C, Na, Cl_2 та ін.) умовно прийняті рівними нулю, якщо вони за стандартних умов знаходяться в стійкому стані.

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

Теплота розчинення $\Delta_{sol}H^0_{298}$ – кількість теплоти, що виділяється або поглинається при розчиненні 1 моль речовини в певному великому об'ємі розчинника. Теплота розчинення залежить від температури і кількості розчинника.

При розчиненні твердої речовини в рідинах одночасно відбуваються процеси:

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

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

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

Вцілому ентальпія розчинення складається:

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

- Якщо $\Delta H_{гр.} > \Delta H_{сольв.}$, то $\Delta H_{розчинення} > 0$ – процес розчинення супроводжується поглинанням теплоти, наприклад: розчинення KCl, NH_4Cl, NH_4NO_3 у H_2O. Згідно з принципом Ле Шателье з підвищенням температури розчинність збільшується.
- Якщо $\Delta H_{гр.} < \Delta H_{сольв.}$, то $\Delta H_{розчинення} < 0$ – процес розчинення супроводжується виділенням теплоти, наприклад: розчинення лугів, C_2H_5OH, H_2SO_4 у H_2O.

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

Основні закони термохімії.

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

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

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

Теплові ефекти реакції можна розраховувати за ентальпіями утворення або згорання речовин. *Тепловий ефект реакції* дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення початкових речовин, взятих з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів в рівнянні реакції*:*

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

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

$$\Delta H^0_{х.р.} = \sum i \cdot \left(\Delta H^0_{зг.}\right)_{поч.} - \sum i \cdot \left(\Delta H^0_{зг.}\right)_{прод.}$$

де *i* – стехіометричні коефіцієнти.

В термодинаміці тепловий ефект позитивний, якщо енергія поглинається системою, в термохімії – навпаки: $\Delta H^0_{х.р.} < 0$.

Отже, якщо отримане значення $\Delta H^0_{х.р.} > 0$, дана реакція ендотермічна, в протилежному випадку ($\Delta H^0_{х.р.} < 0$), реакцію вважають екзотермічною.

6. Теплоємність. Температурна залежність теплового ефекту реакції. Рівняння Г. Р. Кірхгофа.

Користуючись законом Гесса можна визначати теплові ефекти одних реакцій через теплові ефекти інших, якщо дані реакції відбуваються при однаковій температурі. Для знаходження теплового ефекту при іншій температурі необхідно знати характер залежності теплового ефекту від температурі, при якій відбувається даний процес. Аналітично це можна представити у вигляді рівняння або за допомогою *температурного коефіцієнта теплового ефекту.*

Важливою характеристикою термодинамічної системи є її **теплоємність.** Теплоємність (середня) системи дорівнює кількості теплоти, яку необхідно підвести або відвести від цієї системи для зміни її температури на один градус:

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Розрізняють:

- Питому теплоємність – теплоємність 1 кг речовини:

$$C_m = \frac{Q}{m\Delta T}.$$

- Мольну теплоємність – теплоємність 1 моль речовини:

$$C_M = \frac{Q}{\nu\Delta T},$$

де ν – кількість моль речовини.

Якщо система знаходиться при $V = const$, то кількість теплоти, яка необхідна для підвищення температури на 1 градус можна представити:

$$\frac{dQ_V}{dT} = C_V,$$

де C_V – ізохорна теплоємність.

При $P = const$ система характеризується ізобарною теплоємністю:

$$\frac{dQ_P}{dT} = C_P,$$

де C_P – ізобарна теплоємність.

Отже, $\Delta Q_V = dU$ $\Delta Q_P = dH$.

Залежність теплоємності від температури.

При $P = const$ теплота, яку отримує система витрачається на зміну ентальпії:

$$C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T}.$$

При сталому об'ємі теплота, яку отримує система витрачається на зміну внутрішньої енергії:

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}.$$

Інтегруванням рівняння теплоємності від T_1 до T_2 отримаємо залежність ентальпії від температури – **рівняння Г. Р. Кірхгофа:**

$$\int_{H(T1)}^{H(T2)} dH = \int_{T1}^{T2} \Delta C_P dT,$$

де С – теплоємність системи, якою є відношенням безмежно малої кількості теплоти *dH*, одержаної системою, до відповідного приросту температури системи *dT*.

$$\int_{T1}^{T2} dH = \int_{T1}^{T2} (a + bT + cT^2)dT,$$

$$\Delta C_P = a + bT + cT^2,$$

де a, b, c – емпіричні коефіцієнти.

Отже, *температурний коефіцієнт теплового ефекту* дорівнює зміні сумарної теплоємності системи, що обумовлена протіканням даного процесу.

Рівняння Г. Р. Кірхгофа в диференційній формі для різних процесів:

а) ізобарний процес $\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_P;$

б) ізохорний процес $\frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_V.$

Визначати теплові ефекти реакцій при одній температурі через теплові ефекти реакцій при іншій температурі можна за допомогою аналітичних рівнянь:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_P(T_2 - T_1),$$

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 + \Delta C_V(T_2 - T_1),$$

$$\Delta C_P = \sum iC_{P_{\text{кін.}}} - \sum iC_{P_{\text{вих.}}} \quad \Delta C_V = \sum iC_{V_{\text{кін.}}} - \sum iC_{V_{\text{вих.}}}$$

ЛЕКЦІЯ ІІ

ТЕМА: ХІМІЧНА КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ

Мета: Сформувати уявлення про основні кінетичні та каталітичні характеристики хімічних реакцій, їх значення; засвоїти основні закони, на яких базується хімічна кінетика та теорії, що пояснюють механізм каталітичних процесів; навчитись визначати порядок реакції; кількісно оцінювати вплив різних факторів (концентрації, температури, каталізатора) на швидкість протікання хімічних процесів; сформувати уявлення про енергію активації та методи її визначення.

Навчальні питання:

1. Предмет хімічної кінетики, основні поняття. Вплив різних факторів на швидкість реакцій.
2. Залежність швидкості процесів від концентрації реагуючих речовин. Закон діючих мас.
3. Вплив температури на швидкість реакцій. Правило Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса.
4. Енергія активації. Активований комплекс. Методи визначення енергії активації.
5. Кінетична класифікація хімічних реакцій, молекулярність і порядок реакцій. Константа швидкості реакцій.
6. Загальна характеристика каталітичних процесів. Види каталізу.

7. Основні властивості каталізаторів. Фактори, які впливають на каталітичні процеси. Гомогенний та гетерогенний каталіз. Теорії каталізу.
8. Ферменти в хімічних та фармацевтичних процесах.

1. Предмет хімічної кінетики. Вплив різних факторів на швидкість реакцій.

Хімічна кінетика – це наука про швидкість хімічних реакцій і фактори, що на неї впливають (природа та концентрація реагуючих речовин, температура, тиск, каталізатор та ін.). Результатом цих досліджень є визначення порядку, константи швидкості та енергії активації реакції, а також числа й характеру проміжних продуктів. Ці знання дозволяють на практиці керувати хімічними процесами.

Вивчення кінетики та механізму хімічних реакцій має велике теоретичне і практичне значення для хімії, біотехнології та інших природничих наук. Хімічні реакції можуть відбуватися з різними швидкостями. Деякі реакції, які мають характер вибуху, закінчуються за тисячні частки секунди, інші ж здійснюються протягом хвилини, годин і навіть багатьох років.

Хімічна кінетика складає основу важливих напрямків сучасної хімії, хімічної промисловості, біотехнологій та агротехнологій. За допомогою її законів розробляють раціональні принципи управління хімічними реакціями. Хімічна кінетика є фундаментом для вивчення біохімії, біотехнології, біології клітин і тканин і т. ін. Для фізичної хімії найбільш важливим є вивчення кінетики каталізу, де каталізаторами виступають речовини білкової природи – ферменти. Обмін речовин на клітинному рівні регулюється швидкістю синтезу, концентрацією ферментів, що діють на генетичному рівні. Таким чином, вивчення основних законів хімічної кінетики відкриває шлях до глибокого розуміння процесів, що відбуваються в живому організмі, включаючи рослини та навколишнє середовище.

Основні поняття хімічної кінетики. Хімічна кінетика використовує спеціальні поняття й визначення. Будь-яка хімічна реакція характеризується стехіометричним співвідношенням реагуючих речовин, ступенем перетворення, константами швидкості та рівноваги, енергією активації та тепловим ефектом.

Речовини, які вступають у хімічну реакцію, називають *реагентами* або *вихідними речовинами,* а хімічні сполуки, що утворені внаслідок реакції – *продуктами реакції*. Окрім того, в багатьох випадках, особливо в живих організмах, на різних етапах хімічної реакції утворюються речовини, які не входять до кінцевих продуктів. Ці речовини називаються *проміжними сполуками* (метаболітами), а реакції, в яких утворюються і використовуються

проміжні сполуки – *проміжними реакціями.* Сукупність стадій, із яких складається хімічна реакція, зі структурними змінами реагуючих речовин складає *механізм реакції.*

Основною кінетичною характеристикою хімічної реакції є **швидкість хімічної реакції.** Швидкість хімічних реакцій визначається через швидкість зменшення концентрації вихідних речовин або збільшення концентрації продуктів реакції. Методи визначення швидкості хімічних реакцій поділяють на дві групи – диференційні та інтегральні. Інтегральні застосовуються частіше. Вони базуються на використанні фізичного (поляриметрія, газова хроматографія, спектроскопія, мас-спектроскопія) і хімічного (титрування) аналізів.

Для *гомогенних* процесів, які здійснюються без зміни об'єму, швидкість хімічної реакції визначають як зміна концентрацій реагуючих речовин чи продуктів реакції за одиницю часу. Зміна концентрацій дорівнює різниці між концентрацією C_2, яка відповідає моменту часу τ_2, і вихідною (початковою) концентрацією C_1 в момент часу τ_1.

Середня швидкість реакції при сталому об'ємі дорівнює:

$$\Delta\upsilon_{сер.} = \pm\frac{\Delta C_i}{\Delta\tau} = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}$$

Концентрація речовин у процесі реакції весь час змінюється, а це впливає на її швидкість, тому слід розглядати ***миттєву швидкість*** реакції, тобто швидкість реакції в даний момент часу. Для гомогенних реакцій *миттєва* швидкість хімічної реакції характеризує процес в певний момент часу τ і є першою похідною від концентрації (c) за часом (τ):

$$\Delta\upsilon_{істм.} = \pm\frac{dC_i}{d\tau}$$

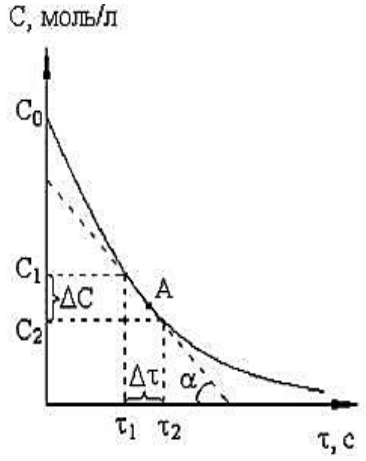


Рис. 6. Зміна концентрації речовини з часом реакції

Якщо швидкість реакції розраховують за зміною концентрацій *вихідних речовин*, тобто ($C_2 < C_1$), то величина ΔC (dC) буде негативною і відношення $\Delta C/\Delta\tau$ ($dC/d\tau$) треба брати зі знаком «мінус». Якщо швидкість реакції визначають за зміною концентрації одного з продуктів реакції, то величина ΔC позитивна і відношення $\Delta C/\Delta\tau$ ($dC/d\tau$) необхідно брати із знаком «плюс».

Істинну або миттєву швидкість хімічної реакції можна визначити графічно, як показано на Рис. 6, за тангенсом кута нахилу дотичної до вісі абсцис: $\upsilon = tg\alpha$.

Так, наприклад, за 5 хвилин концентрація продукту, що утворюється в процесі реакції, змінюється від 0,10 до 0,30 моль/л. Тоді швидкість реакції дорівнює:

$$\upsilon = \frac{dc}{d\tau} = \frac{0{,}20}{5} = 0{,}04 \text{ моль/л·хв.}$$

Фактори, що впливають на швидкість хімічних реакцій:

- природа та концентрація реагуючих речовин;
- температура;
- тиск;
- присутність каталізаторів та ін.

Результатом досліджень дії цих факторів є:

- визначення порядку реакції;
- константи швидкості реакції;
- енергії активації реакції;
- визначення числа і характеру проміжних продуктів.

Вцілому ці знання дозволяють на практиці керувати хімічним процесом.

2. Залежність швидкості процесів від концентрації реагуючих речовин. Закон діючих мас.

Необхідною умовою перебігу хімічної реакції між речовинами є зіткнення їх молекул. Швидкість хімічної реакції залежить від числа таких зіткнень в одиниці об'єму. Встановлено, що ймовірність зіткнення взаємодіючих молекул для гомогенної реакції пропорційна концентраціям реагуючих речовин.

Кількісно залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин описується ***законом діючих мас*** (К. Гульдбєрг і П. Вааге, 1867 р.): *швидкість хімічної реакції в газовому середовищі або розчині, в кожний окремий момент часу, пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин.* Діючими масами на той час називали концентрації речовин.

Наприклад, для реакції, в якій всі речовини перебувають у газоподібному стані:

$$aA + bB = cC + dD,$$

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

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

де k – коефіцієнт пропорційності, який називається *константою швидкості хімічної реакції*; C_A *і* C_B – концентрації реагуючих речовин.

Константа швидкості хімічної реакції для кожної окремої реакції при незмінній температурі є величиною сталою і характеризує природу реагуючих речовин. Константа швидкості – це швидкість реакції за умови, що концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль/л.

Усі вирази щодо залежності швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин не поширюються на тверді речовини. Якщо в реакції з газами або рідинами беруть участь тверді речовини (гетерогенні системи), то в реакцію вступають лише ті молекули твердої речовини, що є на її поверхні. Тому, при взаємодії твердої речовини з рідкою (наприклад, металу з кислотою), або твердої речовини з газоподібною (горіння вугілля), швидкість реакції залежить не тільки від концентрації кислоти чи кисню, а й від величини поверхні S твердих реагентів:

$$\upsilon = k \cdot S \cdot C_A^a.$$

Фактори, що впливають на швидкість гетерогенних реакцій:

- ***Величина поверхні твердої речовини.*** Збільшення площі поверхні в гетерогенних реакціях спричинює збільшення швидкості реакції. Так, подрібнене вугілля, має велику сумарну площу поверхні і згоряє швидше, ніж великі шматки вугілля.
- ***Дифузія речовин до поверхні твердого реагенту.*** Дифузія в гетерогенних процесах – надходження до поверхні твердого реагенту нових порцій реагуючих речовин. Штучне прискорення процесу дифузії струшуванням, перемішуванням призводить до зростання швидкості реакції.

Перебіг більшості хімічних реакцій такий, що утворення продуктів реакцій відбувається через ряд проміжних елементарних стадій (послідовних чи паралельних), які можна вважати елементарними реакціями. Кожна з цих реакцій описується своїм кінетичним рівнянням. В таких випадках залежність швидкості від концентрації може виявитися дуже складною. Ситуація спрощується, якщо будь-яка з цих стадій відбувається набагато повільніше від інших. Тоді вступає в силу один з важливих принципів кінетики – принцип лімітуючої стадії: швидкість складної реакції визначається швидкістю найповільнішої (лімітуючої) елементарної стадії.

3. Вплив температури на швидкість реакцій. Правило Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса.

Підвищення температури реагуючих речовин внаслідок зростання швидкості руху молекул зумовлює зростання загальної енергії системи і, відповідно, збільшення відносного вмісту активних молекул, що рівноцінно зростанню швидкості хімічної реакції. В живому організмі реакції відбуваються

під впливом білкових каталізаторів – ферментів. Зі збільшенням температури швидкість біохімічних реакцій зростає, але при високих температурах (50–60 ºС) каталітичні властивості ферментів втрачаються внаслідок денатурації білка і швидкість реакції різко зменшується. Отже, для хімічних процесів, що проходять в живому організмі, існує так званий *температурний оптимум* (36–42 ºС).

Вплив температури на швидкість хімічних реакцій кількісно описують емпіричним **правилом Я. Вант-Гоффа**: *з підвищенням температури на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2–4 рази.*

Математично цю залежність можна представити рівнянням:

$$\upsilon_2 = \upsilon_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_{1_1}}{10}} \quad \text{або} \quad \frac{\upsilon_2(t_2)}{\upsilon_1(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_{1_1}}{10}}$$

де υ_1 і υ_2 – швидкості реакцій при температурах t_1 та t_2, відповідно, а γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, який показує, в скільки разів збільшується швидкість реакції з підвищенням температури реакційної суміші на 10 ºС.

Наприклад, якщо збільшити температуру від 10 до 40 ºС, при $\gamma = 3$, швидкість реакції збільшується в 27 разів:

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

Рівняння ***Я. Вант-Гоффа*** є наближеним, оскільки швидкість реакції, крім температури залежить також від *енергії активації*, яка, в свою чергу, залежить від температури.

Більш точним є ***рівняння С. Арреніуса***:

$$\ell nk = A - B/T$$

де *A, B* – емпіричні константи; *k* – константа швидкості реакції.

Дане рівняння можна представити в іншій формі:

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

де k_0 – передекспоненційний множник; *R* – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура; *E* – енергія активації реакції.

4. Енергія активації. Активований комплекс. Методи визначення енергії активації.

При вивченні закономірностей протікання реакцій важливе значення має ***енергія активації***. Швидкість будь-якої хімічної реакції залежить від числа зіткнень між молекулами реагуючих речовин за одиницю часу. Однак, не всі

зіткнення призводять до утворення продуктів реакції. Кількість ефективних зіткнень, порівняно з числом реальних зіткнень, як правило, дуже мала. Згідно з теорією активації С. Арреніуса (1889 р.), при зіткненнях у взаємодію вступають тільки ті молекули, які мають відповідний запас енергії, необхідної для здійснення будь-якої реакції. Ці молекули називаються *активними молекулами* і від їх концентрації залежить швидкість реакції.

Кількість активних молекул можна визначити із ***закону розподілу Максвелла-Больцмана*** (1859 р.):

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

де N – кількість активних молекул; N_0 – загальне число молекул.

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

Саме енергія активації затримує чи робить неможливими багато реакцій, які з точки зору термодинаміки можуть перебігати самочинно. Якщо б енергія активації для всіх реакцій дорівнювала нулю, то в природі відбувалася безліч хаотичних хімічних реакцій, для яких $\Delta G < 0$. Так, вугілля й нафта при контакті з повітрям загоралися б, азот повітря і вода утворювали б розчин нітратної кислоти, а живі клітини руйнувалися б внаслідок гідролізу.

Таким чином, існування більшості молекул, кристалічних речовин і, навіть, живих клітин можливо тому, що процеси їх перетворення і руйнування пов’язані з подоланням значного *енергетичного бар’єру*.

Графічна залежність потенціальної енергії системи від координати реакції називається *енергетичним профілем реакції* (Рис. 7).

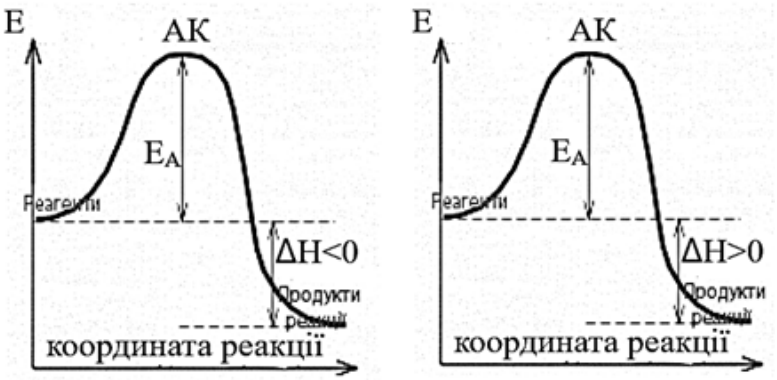
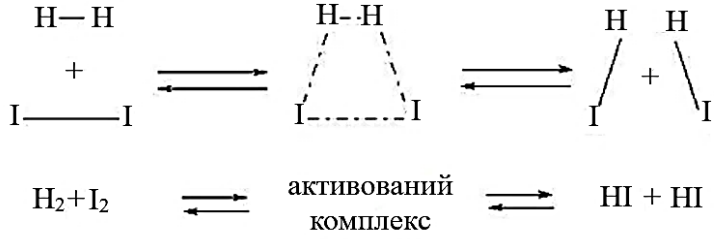


Рис. 7. Енергетичний профіль для екзо- та ендотермічної реакції

Під час реакції утворюється, так званий, *проміжний стан* або *активований комплекс* (АК), який характеризується максимальною енергією. Особливістю цього стану є те, що старі зв'язки в молекулах реагентів ще не розірвались, а нові ще не повністю сформувались. Наприклад, утворення активованого комплексу в реакції: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$:



Зв'язки в *активованому комплексі* слабше, ніж у молекулах H_2 та I_2, тому такий шлях реакції є енергетично вигідним. Енергія, що витрачається на активацію молекул повністю або частково компенсується енергією, що виділяється при утворенні продуктів реакції. Якщо енергії виділяється більше, то процес є *екзотермічним*, якщо менше – *ендотермічним*. У наведеному прикладі енергія активації перевищує тепловий ефект реакції.

Методи визначення енергії активації:

Графічний. Для цього використовують рівняння С. Арреніуса $\ell nk = A - B/T$, яке при переході до десяткового логарифму має вигляд:

$$\ell gk = -\frac{E}{2{,}303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + \ell gA$$

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

Розрахунковий. Даний метод визначення енергії активації заснований на вимірюванні швидкості реакції для двох різних температур. Запишемо рівняння $\ell nk = A - B/T$ для T_1 і T_2, відповідно, і отримаємо вираз для величини *B:*

$$\ell nk_1 = A - B/T_1;\ \ell nk_2 = A - B/T_2;$$

$$\ell nk_1 - \ell nk_2 = B\left(1/T_2 - 1/T_1\right);\ B = \frac{\ell nk_1 - \ell nk_2}{\left(1/T_2 - 1/T_1\right)}.$$

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

$$E = \frac{R \cdot \left(\ell nk_1 - \ell nk_2\right)}{\left(1/T_2 - 1/T_1\right)}$$

5. Кінетична класифікація хімічних реакцій, молекулярність і порядок реакцій. Константа швидкості реакцій.

Всі хімічні реакції класифікують:

- За ознакою молекулярності реакції.
- За порядком реакції.
- За механізмом (паралельні, послідовні, спряжені, оборотні, ланцюгові).

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

За ознакою ***молекулярності*** реакції поділяють на:

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

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

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

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl.$$

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

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2.$$

Реакцій, молекулярність яких більше трьох, не буває, оскільки одночасно зіткнення в одній точці чотирьох і більше молекул малоймовірно. Фактично всі елементарні хімічні реакції є мономолекулярними чи бімолекулярними, тобто всі реальні хімічні реакції дуже прості, не враховуючи складності сумарних стехіометричних рівнянь.

Порядок реакції. Для характеристики кінетики хімічних процесів, які вивчаються експериментально, введено поняття ***порядку реакції***, яке принципово

відмінне від поняття ***молекулярності***. Порядок хімічної реакції визначається за більш формальною ознакою, ніж її молекулярність – за видом рівняння, що виражає залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин.

Порядок реакції визначається сумою показників ступенів ($a + b$), з якими концентрації всіх вихідних реагентів входять до кінетичного рівняння швидкості хімічної реакції: $\upsilon = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$.

Порядок реакції можна визначати графічно, якщо побудувати залежність $ln\, v$ від $ln\, C$ і за тангенсом кута нахилу прямої до вісі абсцис визначити порядок реакції за речовиною A (Рис. 8).

За ***порядком*** всі реакції поділяють на:

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

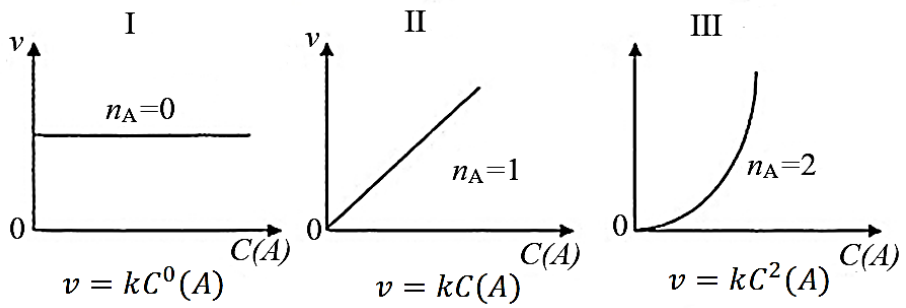


Рис. 8. Графічна залежність швидкості реакцій різних порядків від концентрації речовини

Отже, з Рис. 8 видно, що в реакціях **нульового** порядку швидкість реакції не залежить від концентрацій реагуючих речовин. В реакціях **першого** порядку швидкість реакції лінійно залежить від концентрацій реагуючих речовин. В реакціях **другого** порядку спостерігається експоненційна залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин.

Які кінетичні характеристики можна отримати з рівняння швидкості хімічної реакції?

Якщо реакція має ***нульовий порядок***:

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

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

Реакції на поверхні часто проходять за *нульовим* порядком. Наприклад, швидкість розкладу амоніаку на вольфрамі при 1138К і тиску, більшому за $0{,}29 \cdot 10^5$ Па, або швидкість розкладу гідроген йодиду на золоті не залежить від концентрації реагентів в об'ємі системи. В цьому випадку реакції відбуваються за нульовим порядком, тобто їх швидкість не залежить від концентрації (парціального тиску) амоніаку або гідроген йодиду.

Якщо реакція має ***перший порядок***:

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

$$-\ell n\frac{C_0}{C} = k \cdot t;\ \ell nc = \ell nc_0 - k \cdot t;$$

$c = c_0 \cdot e^{-kt}$; $k = \frac{1}{t}\ell n\frac{c_0}{c}$ – рівняння для визначення концентрації речовини і константи швидкості реакції першого порядку.

Для реакцій ***другого та третього порядків***:

$\upsilon = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2;$	$\upsilon = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^3;$
$-\frac{dc}{c^2} = k \cdot dt;$	$-\frac{dc}{c^3} = k \cdot dt;$
$-\int_{c_0}^{c} \frac{dc}{c^2} = k \cdot t;$	$-\int_{c_0}^{c} \frac{dc}{c^3} = k \cdot t;$
$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t;$	$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k \cdot t;$
$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot t;$	$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2k \cdot t;$
$k = \frac{1}{t}(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0});$	$k = \frac{1}{2t}(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2}).$

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

Реакції, для яких експериментально визначено перший порядок, але вони є бімолекулярними, називаються *псевдо молекулярними*.

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

$$\Delta\upsilon = -\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C^n$$

Для реакції першого порядку ($n = 1$) отримуємо:

$$\ell n \frac{C_0}{C} = k \cdot \tau \text{ або } k = \frac{1}{\tau} \ell n \frac{C_0}{C}$$

де C_0 – початкова концентрація речовини, за якою визначають порядок реакції, моль/л;

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

k – константа швидкості даної реакції.

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

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

$$\upsilon = k \cdot C_A^{n1} \cdot C_B^{n2} \cdot C_C^{n3} \cdot \ldots,$$

де n_1, n_2, n_3 – порядки реакції за компонентами *A, B, C*.

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

незмінними. В цьому випадку представлене кінетичне рівняння швидкості спрощується до:

$$\upsilon = k^1 \cdot C_A^{na}, \text{ де } k^1 = k \cdot C_B^{nb} \cdot C_C^{nc}.$$

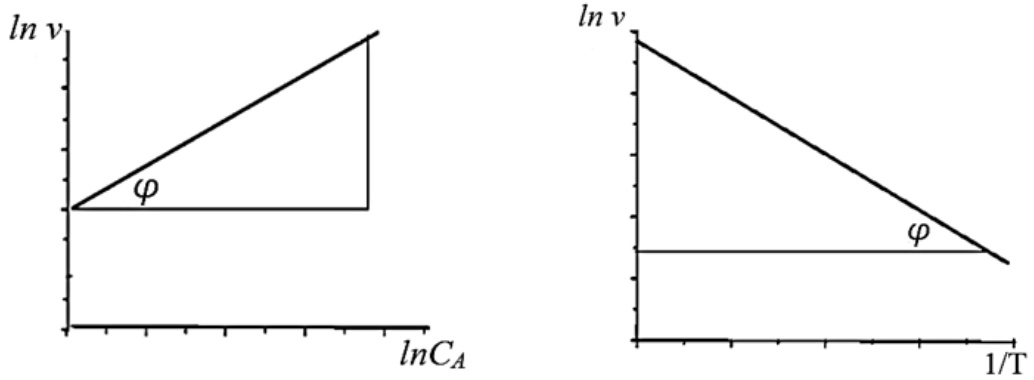
В результаті логарифмування даного рівняння отримаємо рівняння прямої в координатах $\ell n\upsilon - \ell nC_A$: $\ell n\upsilon = \ell nk^1 + n_a \cdot \ell nC_A$. Тангенс кута нахилу цієї прямої до вісі абсцис дорівнює *порядку реакції за речовиною А.* Аналогічно, можна визначити порядки реакцій за іншими реагентами (Рис. 9, а).

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

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad \ell nk = \ell nA - \frac{E_a}{RT},$$

тобто в рівняння прямої в координатах $\ell n\frac{1}{\Delta\tau} - \frac{1}{T}$, кутовий коефіцієнт якої (тангенс кута нахилу) дорівнює E_a/R (Рис. 9, б).

Відповідно до рівняння: $\upsilon = k \cdot C_A^{n1} \cdot C_B^{n2} \cdot C_C^{n3} \cdot \ldots$ при сталих концентраціях реагентів константа швидкості і швидкість реакції прямо пропорційні одна одній. Це означає, що енергію активації хімічної реакції можна визначити графічно із залежності $\ell n\upsilon$ від $\frac{1}{T}$.



а **б**

Рис. 9. Графічні залежності для визначення порядку реакції (а) та енергії активації (б)

За **механізмом перебігу** всі реакції поділяють на:

- ***прості***;
- ***складні***.

До ***простих*** хімічних реакцій належать такі, які відбуваються лише в одному напрямку і в одну стадію:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Складні реакції поділяють на:

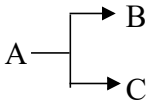
а) паралельні, спряжені;

б) послідовні;

в) обернені;

г) ланцюгові.

Паралельними називають такі реакції, при яких з одних і тих же вихідних речовин утворюються різні продукти:



Загальна швидкість паралельної реакції визначається загальною кількістю речовини *A*, що прореагувала, отже дорівнює сумі швидкостей двох реакцій:

$$V = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) \cdot C_A$$

Більш швидку реакцію називають головною, а повільнішу – побічною. Якщо швидкості реакцій приблизно однакові, то головною реакцією вважають ту, що призводить до утворення необхідного продукту.

Відношення кількості одержаних продуктів дорівнює відношенню констант швидкості реакцій, тобто:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B}{C_D}$$

До паралельних належать ***спряжені*** реакції, які відрізняються тим, що одна реакція відбувається тільки в присутності іншої реакції. Для цих реакцій характерна наступна схема:

$$A + B \rightarrow M,$$
$$A + C \rightarrow N.$$

Обидві реакції зв’язані між собою спряжено – перебіг другої реакції індукується першою. Спільну речовину для обох (А) називають *актором*, речовину С – *акцептором*, речовину В – *індуктором*. Перша реакція відбувається самочинно і називається *первинною*, індукована друга реакція – *вторинною*.

Відношення кількостей актора, реагуючих з індуктором та акцептором, називається *фактором індукції*, величина якого приблизно дорівнює цілому числу. Це свідчить про утворення в ході спряжених реакцій проміжних нестійких речовин.

Під час спряжених реакцій концентрація індуктора може: а) зростати (автокаталітичні реакції); б) не змінюватись (каталітичні реакції); с) зменшуватись.

Прикладом спряженої реакції є окиснення ферум(II)сульфату й гідроген йодиду у присутності пероксиду. Гідроген йодид пероксидом не окислюється, але при окисненні ферум(II)сульфату він окислюється разом з ним. Тому, перша реакція (I) відбувається самостійно, тоді як друга (II) проходить лише в присутності (I):

$$H_2O_2 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \quad (I)$$

$$H_2O_2 + 2HJ \rightarrow 2H_2O + J_2 \quad (II)$$

У цих реакціях H_2O_2 – актор; $FeSO_4$ – індукує (II) реакцію, індуктор; HJ – акцептор.

Послідовні реакції – це хімічні реакції, в яких утворення кінцевого продукту з вихідних речовин відбувається через декілька проміжних стадій. Найпростіший приклад послідовної реакції, що складається з трьох простих реакцій першого порядку, є гідроліз крохмалю:

$$(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_x \rightarrow mC_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow nC_6H_{12}O_6.$$

крохмаль декстрини мальтоза глюкоза

Загальна швидкість послідовних реакцій визначається *швидкістю найбільш повільної стадії* і, враховуючи, що реакція має перший порядок, можна записати: $\upsilon = k \cdot C_A$.

Оберненими називають такі реакції, в яких продукти реакції, взаємодіючи між собою, утворюють вихідні речовини:

$$aA + вB \leftrightarrow cC + dD.$$

Швидкість таких реакцій дорівнює різниці швидкостей прямої і оберненої реакцій:

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}} C + D,$$

$$\upsilon = k_1(C_A - x) - k_2(C_B + x),$$

де C_A і C_B – вихідні концентрації речовин А і В; х – кількість речовини А, що прореагувала, на момент часу τ.

Ланцюгові реакції. Вони є складним хімічним процесом, при якому поява проміжної активної частинки (збуджені молекули, радикали чи атоми) зумовлює велику кількість перетворень (ланцюгів) вихідних молекул або ядер.

Ланцюгом називається послідовність протікаючих один за одним елементарних актів – циклів регенерації. Якщо при розвитку ланцюга число активних частинок залишається незмінним, то така реакція називається

нерозгалуженою; коли ж на зміну одній активній частинці приходить велика кількість таких же частинок – це ***розгалужена*** реакція.

Згідно механізму Райса-Герцфельда для ланцюгових реакцій характерні три стадії:

1. Зародження.
2. Розвиток ланцюга.
3. Обрив ланцюга.

Зародження ланцюга починається із утворення активної частинки, що потребує затрати енергії. Активними проміжними продуктами (індукторами) є вільні атоми чи радикали, які мають неспарені електрони й не можуть довго існувати.

Розвиток ланцюга є періодичним повторенням стадій реакції за участю активних молекул, які називаються ланками ланцюга. Середня кількість ланок ланцюга, утворених однією активною частинкою, називається довжиною ланцюга.

Обрив ланцюга відповідає зникненню активних частинок. Він має місце при зіткненні двох вільних атомів чи радикалів (процес рекомбінації).

Прикладом ланцюгової реакції нерозгалуженого типу може бути фотохімічна реакція між воднем і хлором.

Молекула хлору, поглинаючи квант світла, розщеплюється на два радикали:

$$Cl_2 + h\gamma \rightarrow 2Cl^{*} \qquad \text{зародження ланцюга}$$

Радикал хлору починає новий ланцюг хімічних перетворень. Довжина ланцюга одного з утвореного центру може досягати десятків і сотень тисяч:

$$Cl^{*} + H_2 \rightarrow HCl + H^{*} \qquad \text{розвиток ланцюга}$$

$$H^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^{*}$$

Обрив ланцюгів зумовлений рекомбінацією радикалів або утворенням нових малоактивних частинок. Ці процеси можуть проходити як в об’ємі реакційної суміші (при високих тисках), завдяки потрійним зіткненням, так і на стінках реактора (при низьких тисках). Найчастіше обрив ланцюга відбувається на стінках реакційної посудини, які асимілюють енергію, що виникає при рекомбінації, і стабілізують молекулу.

$$2Cl^{\bullet} + \text{стінка} \rightarrow Cl_2$$

$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} + M \rightarrow Cl_2 + M \qquad \text{обрив ланцюга,}$$

де M – атом або молекула, яка поглинає енергію; $h\gamma$ – квант світла (h – стала Планка, γ – частота випромінювання).

Кінетика ланцюгових реакцій має свої особливості, що відрізняють її від звичайних молекулярних процесів. Швидкість ланцюгових реакцій залежить від концентрації активних центрів і довжини ланцюга, а остання – від відстані між місцем зародження ланцюга й стінками посудини, тобто від розмірів і форми посудини: чим менший розмір посудини, тим імовірніший обрив ланцюга на його

стінках (при невисоких тисках) і тим повільніше відбувається реакція. Суттєвого значення мають матеріал стінок посудини, що визначає швидкість обриву ланцюгів на стінках, і тиск газової суміші: чим менше тиск, тим більша імовірність обриву ланцюга на стінці.

6. Загальна характеристика каталітичних процесів. Види каталізу.

Каталіз – зміна швидкості хімічної реакції під впливом каталізаторів. Під каталізом розуміють прискорення реакції (позитивний каталіз), однак в окремих випадках мається на увазі гальмування реакції (негативний каталіз). Каталізаторами можуть бути неорганічні та органічні сполуки в будь-якому агрегатному стані. Зміна швидкості хімічної реакції за участю каталізатора пов'язана зі зниженням енергії активації процесу порівняно з енергією активації відповідних реакцій без каталізатора.

Якщо зростання швидкості реакції зумовлене каталізатором, який утворюється в хімічному процесі, то реакція називається *автокаталітичною* (наприклад, процеси аутооксидації та ін.), а саме явище – автокаталізом.

Види каталітичних процесів:

1. Гомогенний каталіз.
2. Гетерогенний каталіз.
3. Мікрогетерогенний каталіз.

Гомогенний каталіз. При *гомогенному каталізі* реагуючі речовини й каталізатор знаходяться в одній фазі – рідкій або газоподібній. Межі фаз між реагуючими речовинами і каталізатором не існує.

Принцип дії каталізатора при гомогенному каталізі полягає в тому, що каталізатор, вступаючи в реакцію з реагентами, утворює нестійкі проміжні сполуки, які потім розпадаються з регенерацією каталізатора за схемою:

$$A + B + K \rightleftarrows (A - B - K)^{*} \rightarrow D + K.$$

Прикладом гомогенного каталізу є реакція термічного розкладу етаналю:

$$CH_3COH \rightarrow CH_4 + CO,$$

яку каталізують пари йоду. У відсутності йоду, як каталізатора, енергія активації становить 191,0 кДж/моль, в присутності – 136,0 кДж/моль.

Гетерогенний каталіз відбувається на межі поділу двох фаз, тобто реакція відбувається на поверхні каталізатора. Каталізатор у цих реакціях є самостійною фазою системи. Між реагуючими речовинами й каталізатором існує поверхня поділу, наприклад, тверда речовина в рідині, рідка речовина в газі і т. ін. Каталіз, що здійснюється в колоїдних розчинах, емульсіях, зависях, також належить до гетерогенного.

Як каталізатори, часто використовують метали (Pt, Ni, Pd, Cu та ін.), їх оксиди (Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, ZnO), деякі солі. У промисловості до каталізаторів часто додають *промотори* – речовини, які у невеликих кількостях (до 1 %) підвищують активність каталізатора. Наприклад, при одержанні метану в присутності нікелю відбувається хімічна реакція:

$$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow{Ni} CH_4 + 2H_2O.$$

Якщо в реакційну суміш ввести 0,5 % церію, швидкість реакції зростає у 10 разів. Церій тут виконує роль *промотора*.

Мікрогетерогенний каталіз пов'язаний з ферментативними процесами. В рослинному, тваринному організмі й організмі людини всі хімічні процеси каталізуються ферментами, які за своєю хімічною природою є білками з чітко спеціалізованими функціями. Білки утворюють псевдоколоїдні розчини, розмір частинок яких близький до колоїдних. За багатьма властивостями вони схожі з істинними розчинами. Так, у білків відсутня межа поділу фаз з розчинником, тому у розчинах, в яких відбуваються ферментативні процеси, немає типової гетерогенності середовища. Такі процеси відносять до *мікрогетерогенного* каталізу.

Мікрогетерогенний або ферментативний каталіз відрізняється від гомогенного і гетерогенного каталізу принаймні за трьома параметрами:

1) висока специфічність ферментативного каталізу;

2) каталітична дія ферментів відбувається у відносно «м'яких» умовах (за температури 37–40 ºС, невисоких тисках (у межах 0,7 МПа) і pH);

3) висока каталітична активність ферментів.

Стадії каталітичного процесу:

- наближення реагентів до каталізатора;
- адсорбція і орієнтація молекул реагентів на активних центрах поверхні каталізатора; деформація хімічних зв'язків у молекулах реагуючих речовин;
- хімічні перетворення активованих молекул;
- десорбція і видалення кінцевих продуктів реакції з поверхні каталізатора;
- регенерація каталізатора (у випадку отруєння).

7. Основні властивості каталізаторів. Фактори, які впливають на каталітичні процеси. Гомогенний та гетерогенний каталіз. Теорії каталізу.

Основні властивості каталізаторів:

1. Роль каталізатора в прискоренні швидкості хімічних реакцій полягає в тому, що він знижує енергію активації реакції.

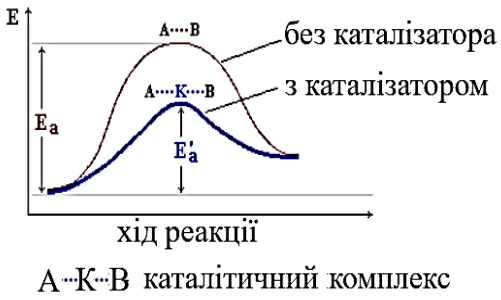


Рис. 10. Енергетичний профіль реакції без каталізатора та за участю каталізатора

Швидкість хімічних реакцій залежить від числа зіткнень активних молекул. Частота таких зіткнень пов'язана з тривалістю існування активних молекул та їх концентрацією. Каталітичні процеси відбуваються, переважно, через стадії утворення проміжних сполук реагенту з каталізатором, що супроводжується збільшенням швидкості хімічної реакції.

Наприклад: перебіг реакції $A + B \rightarrow AB$ (а)
вимагає затрати енергії активації E_1 у відсутності каталізатора.

У присутності каталізатора (К) реакція відбувається в дві стадії:

$$A + K \rightarrow AK\ldots \quad (б)$$

Енергія активації даної реакції (E_2) значно нижча від енергії активації реакції (а) ($E_2 < E_1$).

Наступна стадія $AK + B \rightarrow AB + K\ldots$ (в)
вимагає енергії активації E_3, яка нижча за E_1 і E_2, тобто $E_3 < E_2$.

Таким чином, у присутності каталізатора процес відбувається з утворенням проміжних продуктів реакції АК. Найважливішою перевагою цього процесу є те, що сума енергії активації у реакціях (б) і (в) нижча, ніж в реакції (а), тобто $E_2 + E_3 < E_1$.

Зниження енергії активації не однакове при дії різних каталізаторів. Так, енергія активації розкладу пероксиду (H_2O_2) без каталізатора становить 75000 кДж/моль (E_1), за участю колоїдної платини – 49140 кДж/моль (E_2), під впливом каталази печінки – 23100 кДж/моль (E_3).

2. Каталізатор не впливає на величину константи рівноваги реакції, він може змінювати лише швидкість досягнення стану рівноваги, але не зміщувати її.

3. *Специфічність дії каталізаторів*. Каталізатори утворюють тимчасові проміжні сполуки з реагуючими речовинами. Для ефективної дії каталізатора необхідно, щоби він мав хімічну спорідненість до реагенту. У цьому відношенні каталізатори характеризуються специфічною вибірковістю. Найбільш особливо вона проявляється у ферментів. Кожний фермент діє на відповідний субстрат чи

на дуже обмежену їх кількість або на певний тип хімічного зв'язку в молекулі речовини. Так, наприклад, фермент цукраза гідролізує в цукрозі глікозидний зв'язок між глюкозою й фруктозою і цей же зв'язок у молекулі трицукриду рафінози з утворенням дицукриду мелібіози і фруктози. Хоча деякі системи можуть реагувати і за декількома напрямками, каталізатори зумовлюють прискорення процесу тільки в одному із можливих напрямків.

4. *Вплив дисперсності каталізатора.* При гомогенному каталізі швидкість процесу пропорційна концентрації каталізатора. При гетерогенному каталізі важливе значення має величина *питомої поверхні каталізатора.* Оскільки величина питомої поверхні залежить від ступеня дисперсності, то його зміна різко відображається на активності каталізатора, а інколи – і на направленості реакції.

Наприклад, зростання каталітичної активності платини залежить від збільшення поверхні каталізатора: платинова дротина < порошок < платинова чернь < колоїдна платина (золь).

5. *Вплив температури*. Підвищення температури збільшує швидкість каталітичних процесів. Кожний каталізатор залежно від його властивостей проявляє максимальну активність при чітко визначеній температурі. Підвищення чи зниження температури негативно відображається на активності каталізаторів і це, перш за все, стосується екзотермічних процесів, при яких необхідне видалення надлишку тепла, та біологічних каталізаторів – ферментів, які в силу своєї білкової природи дуже чутливі до зміни температур.

6. *Вплив тиску.* У деяких каталітичних реакціях швидкість значно змінюється при коливанні тиску, а окремі каталітичні реакції, взагалі, в умовах нормального тиску відбуватися не можуть (синтез вищих спиртів та ін.). Збільшення тиску прискорює хімічний процес внаслідок зростання числа ефективних зіткнень реагуючих частинок.

7. *Вплив розчинника* на швидкість каталітичних реакцій особливо проявляється при гомогенному каталізі. Молекули полярних розчинників сприяють переходу молекул реагуючих речовин в активний стан. Під впливом молекул розчинника частинки реагуючих речовин стають більш реакційно здатними і переходять в активну іонізовану форму.

8. *Вплив активаторів* та *інгібіторів.* Каталітична дія окремих каталізаторів підвищується або послаблюється присутністю в реакційному середовищі деяких речовин. Речовини, присутність яких сприяє швидкому перебігу каталітичної реакції, називаються *активаторами.* Речовини, які гальмують або припиняють дію каталізатора, називають *інгібіторами*. Інгібітори використовуються для гальмування небажаних процесів: корозії металів, старіння полімерів, окиснення жирів. У більшості випадків каталізатори застосовуються на носіях-підкладках, інертних в хімічних реакціях. Це силікагелі, азбест, вугілля, цеоліти та ін. Носій

збільшує поверхню каталізатора, знижує чутливість каталізатора до каталітичних отрут (CS_2, H_2S, Cl_2, Br_2, P, As, Hg, Pb).

Теорії каталізу. Для пояснення механізму каталітичних процесів на теперішній час розроблено багато теорій, окремі з яких доповнюють одна одну, а тому приймати до уваги можна лише ті з них, які відображають основні напрямки вчення про механізм каталізу:

- теорія утворення проміжних сполук;
- адсорбційна теорія;
- електронна теорія;
- мультиплетна теорія.

Теорія проміжних сполук. Дана теорія базується на тому, що каталізатор під час реакції приймає активну участь в утворенні нестійкої проміжної сполуки з реагентами. В результаті виникнення таких сполук знижується енергія активації хімічного процесу.

Проміжні сполуки при гетерогенному каталізі утворюються на поверхні каталізатора. В утворенні каталізатор-субстратного комплексу частинки субстрату зазнають деякої структурної деформації, яка супроводжується зміною міцності окремих хімічних зв'язків і, в результаті, зниженням енергетичного бар'єра, що обумовлює швидший перебіг хімічної реакції.

Адсорбційна теорія каталізу. В даній теорії припускають, що швидкість хімічного процесу зростає при адсорбції молекул реагуючих речовин на частинках каталізатора. При цьому підвищується концентрація реагуючих молекул і збільшується можливість їх ефективних зіткнень, а також зростає їх реакційна здатність у результаті деформації адсорбованих молекул. Суть деформаційного процесу можна показати на прикладі дегідрування спирту на мідному каталізаторі:

$$R\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{Cu} R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}H + H_2\,.$$

При адсорбції на міді молекули спирту орієнтуються –ОН групами до поверхневих атомів металу. Відбувається деформація гідроксильної групи спирту, що супроводжується розривом зв'язку між О–Н під дією активних центрів каталізатора і в результаті вивільнюється атом Гідрогену, а молекула спирту, втрачаючи ще атом Гідрогену, десорбується з поверхні каталізатора вже у вигляді альдегіду.

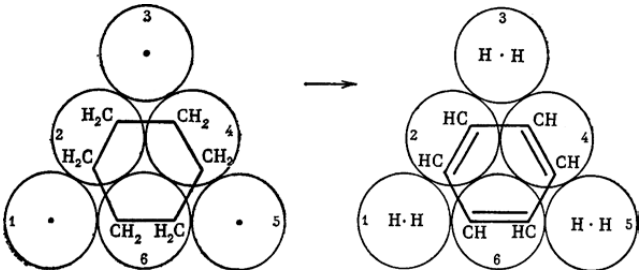
Вважають, що при адсорбції молекули реагуючої речовини фіксуються на каталізаторі, як найменше, двома точками, в результаті чого між активними центрами відбувається деформація або розтягування зв'язків з наступним їх розривом або перерозподілом.

Електронна теорія каталізу. В основі теорії лежить уявлення про те, що каталізатор має вільні або слабо зв'язані електрони. Такими електронами забезпечуються вільні валентності на поверхні каталізатора, за рахунок яких адсорбуються молекули реагуючих речовин з утворенням вільних атомів і радикалів, при взаємодії яких утворюються продукти реакції. Наприклад, безпосереднє здійснення реакції $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ ускладнене через насиченість зв'язків реагуючих речовин. На платиновому каталізаторі вільні електрони переходять до молекули кисню, утворюючи іони кисню ($2O^-$). На позитивно зарядженій платині адсорбуються молекули водню, які віддають їй електрони і перетворюються на позитивно заряджені іони ($2H^+$). Іони H^+ і O^-, взаємодіючи між собою, утворюють воду.

Мультиплетна теорія каталізу. Згідно даної теорії на поверхні твердого каталізатора відбувається взаємодія реагуючих речовин з декількома атомами каталізатора (металу, його оксиду, сульфіду та ін.). Для каталізаторів характерна міцна кристалічна гратка з однаковими відстанями між атомами. Активний центр каталізатора найчастіше складається з двох або декількох атомів, які утворюють мультиплет. Відстань між атомами гратки – 2,48–0,277 нм. Каталіз відбувається після контакту («накладки») відповідних молекул реагуючої речовини з атомами каталізатора. Весь процес може бути представлений загальною схемою:

вихідна речовина + каталізатор → мультиплетний комплекс → каталізатор + продукти реакції.

Типовим прикладом, що пояснює суть мультиплетної теорії, може бути реакція дегідрування циклогексану за участю, як каталізатора, платинового секстету:



$$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$$

У цій реакції три атоми (1, 3, 5) каталізатора відтягують атоми гідрогену від усіх атомів карбону циклогексану з утворенням $3H_2$, а три інших атоми платини (2, 4, 6) беруть участь в утворенні молекул бензену і трьох подвійних зв'язків між атомами карбону.

Мультиплетна теорія має обмежене застосування, оскільки для вирішення практичних задач необхідно знати енергії зв'язків окремих атомів з каталізаторами, що не завжди відомі.

8. Ферменти в хімічних та фармацевтичних процесах.

Ферменти широко використовуються в різних галузях, таких як фармацевтична, хімічна, харчова промисловість. Успішне застосування ферментативних процесів в хімічній промисловості залежить, головним чином, від конкурентоспроможності за вартістю порівняно з існуючими та добре відпрацьованими хімічними методами. Нижча потреба в енергії, збільшення титру продукту, підвищення ефективності каталізатора, менша кількість відходів каталізатора і побічних продуктів, а також менші обсяги стічних вод є основними перевагами біотехнологічних процесів порівняно з добре відомими хімічними процесами. За оцінками, існує лише близько 150 біокаталітичних процесів, які наразі застосовуються в промисловості.

Біотехнологія прагне використовувати ізольовані ферменти та клітинні культури, як біокаталізатори, які здатні прискорювати та очищати складні хімічні перетворення органічних сполук для промислового та синтетичного використання. Прикладами таких біокаталізаторів є мікробні ліпази, які використовуються для синтезу ефективних біополімерів, біодизелю, фармацевтичних препаратів і агрохімікатів з відновлюваних природних джерел, ß-глікозидази, що використовують в оцукрюванні біомаси промислових рослин, і грибкові оксидоредуктази, які мають потенціал стати біокаталізаторами в біологічній економіці шляхом перетворення біомаси на відновлювані будівельні блоки для виробництва біоматеріалів.

Біокаталіз у промислових масштабах зосереджений, переважно, на використанні гідролаз, кількох кеторедуктаз, регенерації кофакторів і стабільності білків в органічних розчинниках. Але, природні ферменти часто не підходять для таких біопроцесів, і тому необхідно удосконалювати їх властивості з метою точного налаштування. Передбачено, що в багатьох майбутніх дослідженнях будуть застосовуватися комбінації сконструйованих і розроблених ферментів для отримання більшої кількості хімічних речовин і матеріалів з дешевих ресурсів, що в цілому буде сприяти створенню біогеноміки. Наукові розробки в галузі біогеноміки та білкової інженерії сприяють видозміненню властивостей ферментів, що дозволяє значно збільшити їх кількість та область застосування.

Більшість розроблених ферментативних процесів передбачає використання органічного реакційного середовища, а не води, як розчинника. З

біотехнологічної точки зору, використання ферментів в органічних, а не водних середовищах має багато переваг, включаючи вищу розчинність субстрату, зворотність гідролітичних реакцій та модифіковану специфічність ферментів, що призводить до появи нових ферментних властивостей. З іншого боку, ферменти, зазвичай, демонструють нижчу каталітичну активність в органічних розчинах в порівнянні з водними.

Численні біокаталітичні процеси, що застосовуються в фармацевтичному виробництві, показали конкурентоспроможність ензимів порівняно з традиційними хімічними каталізаторами. Розроблено технологію ферментативного синтезу отримання амінокислоти L-тирозину. Фенол, піруват, піридоксальфосфат і хлорид амонію перетворюються на L-тирозин за допомогою термостабільної і хемостабільної тирозинфенолліази, отриманої з *Symbiobacterium toebii*. Титр продукту, що утворюється, становить 130 г/л через 30 годин при безперервній подачі субстрату.

Ферменти доцільні у виробництві бета-лактамних антибіотиків, таких як напівсинтетичні пеніциліни та цефалоспорини. На теперішній час, бета-лактами складають 60–65 % загального ринку антибіотиків.

Одним з найважливіших застосувань біокаталізу є одержання хіральних лікарських засобів, тобто синтез складних хіральних фармацевтичних сполук. Естерази, ліпази, протеази та кеторедуктази широко застосовуються для отримання хіральних спиртів, карбонових кислот, амінів або епоксидів.

Притаманна методам хімічного синтезу низька ефективність каталізаторів (максимальний вихід продукту 50 %) може бути подолана за допомогою нових асиметричних реакцій, що каталізуються вдосконаленими мікробними ферментами, які можуть забезпечити 100 % вихід. Асиметричним відновленням тетрагідротіофен-3-ону кеторедуктазою можна отримати спирт ((R)-тетрагідротіофен-3-ол), який є ключовим компонентом сулопенемів, потужних антибактеріальних препаратів, але вихід продукту складає 80–90 %. Для покращення енантіоселективності кеторедуктази до тетрагідротіофен-3-ону було використано комбінацію випадкового мутагенезу, перетасування генів та ProSAR-аналізу, що дозволило підвищити енантіоселективність з 63 до 99 % од.

Аторвастатин, активний інгредієнт препарату Ліпітор, що знижує рівень холестерину, можна також виробляти ферментативним способом. Процес каталізується трьома ферментами: кетонредуктазою, глюкозодегідрогеназою та галогідриндегалогеназою, активність яких можна вдосконалювати. Кілька ітеративних раундів перетасування ДНК для цих трьох ферментів, зі скринінгом у присутності ітеративно вищих концентрацій продукту, призводять до 14-кратного скорочення часу реакції, 7-кратного збільшення

завантаження субстрату, 25-кратного скорочення обсягу використаних ферментів і 50-відсоткового покращення виходу ізольованого продукту.

Застосування ферментів у деяких промислових біоперетвореннях було розширено завдяки використанню органічних розчинників замість води, що є важливим досягненням у ферментній інженерії. Більшість хімічних речовин і полімерів нерозчинні у воді, і її присутність в реакційному середовищі призводить до утворення небажаних побічних продуктів і деградації звичайних органічних реагентів. Хоча перехід від води до органічного розчинника, як реакційного середовища, може призвести до денатурації ферменту, багато кристалічних або ліофілізованих ферментів насправді є стабільними і зберігають свою активність у таких безводних середовищах.

Для каталітичного отримання бутанолізу в безводних розчинниках з метою отримання енантіочищених 2-хлор- і 2-бромпропіонових кислот, які використовуються для синтезу гербіцидів і фармацевтичних препаратів, використовують дріжджові ліпази. Інші ліпази використовується в стереоселективній стадії, що здійснюється в ацетонітрилі для ацетилювання симетричного діолу під час синтезу протигрибкового засобу.

Таким чином, незважаючи на те, що ферменти були задіяні в виробничих процесах протягом століть, їхній величезний потенціал для великомасштабного хімічного синтезу та промислового застосування не був повністю реалізований. Отже, інтеграція фізико-хімічних методів і біогеноміки є, найефективнішою стратегією для створення потужних біокаталізаторів, які можна видозмінювати відповідно до реальних біотехнологічних процесів.

ЛЕКЦІЯ IV

ТЕМА: ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Мета: Сформувати уявлення про основні способи вираження концентрації розчинів, ознайомитись з теоріями та законами, які описують властивості розчинів неелектролітів.

Навчальні питання:

1. Види розчинів. Способи вираження їх концентрації.
2. Колігативні властивості розчинів. Осмос. Закон Я. Вант-Гоффа.
3. Колігативні властивості розчинів неелектролітів. Тиск насиченої пари. Закони Ф. М. Рауля. Кріоскопія і ебуліоскопія.

4. Ізотонічний коефіцієнт. Відхилення від законів Ф. М. Рауля і Я. Вант-Гоффа в розчинах електролітів.
5. Значення осмосу для життєдіяльності рослинних та тваринних організмів.

1. Види розчинів. Способи вираження їх концентрації.

Розчини – гомогенні системи, що складаються з двох або більше компонентів, відносні кількості яких змінюються в широких межах. Кількісно переважаючий компонент – розчинник, компонент розчину, що знаходиться в меншій кількості – розчинена речовина. Розчини мають у всіх своїх частинах однакові хімічні і фізичні властивості.

Розчини класифікують:

- за кількістю розчиненої речовини:
  - насичені (розчини, в яких за даної температури речовина більш не розчиняється і встановлюється динамічна рівновага між розчиненою речовиною у розчині та її осадом);
  - ненасичені (розчини, в яких концентрація розчиненої речовини менше, чим у насиченому розчині);
  - перенасичені (розчин містить значно більше розчиненої речовини, чим потрібно для насичення при даній температурі).

Перенасичені розчини були відкриті в 1794 році Т. Е. Ловіцем. У звичайному стані такі розчини можуть стояти протягом років без змін. Але, якщо занурити в розчин кришталик цієї ж розчиненої речовини, навколо нього почнуть виростати кристали і процес буде продовжуватися, поки весь надлишок не викристалізується. Легко утворюють перенасичені розчини: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова сіль); $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура); $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (тіосульфат натрію).

- за агрегатним станом:
- газоподібні;
- рідкі;
- тверді (кольорове скло, коштовні камені).
- за здатністю проводити електричний струм:
- електроліти;
- неелектроліти.

Найбільше значення для фахівців з біотехнології представляють рідкі розчини, оскільки основною складовою частиною тваринних і рослинних організмів є водні розчини різних речовин.

В даний час не існує теорії розчинів, розробленої досить досконало, щоб можна було в будь-якому випадку визначати властивості розчину за властивостями його компонентів і складом. З усіх розчинів найбільш вивчені розбавлені. У розбавлених розчинах частинки розчиненої речовини настільки відділені одна від одної молекулами розчинника, що взаємодія між ними дуже слабка і хімічна природа розчиненої речовини практично не впливає на властивості такого розчину. Цим пояснюється той факт, що властивості розчинів не залежать від складу молекул розчиненої речовини та їхніх розмірів і визначаються лише концентрацією розчину, тобто числом частинок в одиниці об'єму. Кількісні закономірності, що пов'язують концентрацію розчину з осмотичним тиском, тиском насиченої пари, температурою кипіння і замерзання встановлені наприкінці XIX століття вченими Раулем, Вант-Гоффом, Арреніусом.

Найбільш важливою характеристикою розчинів є концентрація (активність). Історично склалося декілька способів вираження концентрації.

1. ***Масова частка***, С %, – відношення маси розчиненої речовини **m** до загальної маси розчину – $\mathbf{m_1}$**.** Масову частку можна виражати в частках одиниці, але найчастіше її представляють у відсотках: $C\% = \frac{m}{m_1}$.

Приклад: у 300 г розчину міститься 60 г розчиненої речовини, отже,

$C\% = \frac{60}{300}100 = 20\%$ тобто масова частка речовини у розчині 20 %.

2. ***Молярна частка***, N, – відношення кількості розчиненої речовини $\mathbf{n_1}$ до суми кількості розчиненої речовини $\mathbf{n_1}$ і розчинника $\mathbf{n_2}$:

$$N = \frac{n_1}{n_1 + n_2}.$$

Приклад: Знайти молярну частку натрій сульфату в розчині, концентрація якого становить 15 %.

Розв'язок: В кожних 100 г розчину міститься 15 г Na_2SO_4 і 85 г H_2O;

$M(Na_2SO_4) = 142$ г/моль; $M(H_2O) = 18$ г/моль;

$n_1(Na_2SO_4) = 15/142 = 0{,}105$ моль; $n_2(H_2O) = 85/18 = 4{,}722$ моль

$$N = \frac{0.105}{0.105 + 4.722} = 0.021$$

У системі СІ одиниця кількості речовини – моль. *Моль* – кількість речовини, що містить стільки ж структурних елементів (атомів, молекул, іонів та інших частинок), скільки міститься атомів у ізотопі карбону ^{12}C масою 0,012 кг. Це число атомів дорівнює $6{,}02 \cdot 10^{23}$ (*числом Авогадро*).

3. ***Молярна концентрація***, C_M, показує кількість моль розчиненої речовини в 1 л розчину.

$$C_M = \frac{m}{MV}$$

де m – маса розчиненої речовини, г; М – молярна маса, г/моль; V – об'єм розчину, л.

Приклад: Визначити молярну концентрацію розчину, в 250 мл якого міститься 2,5 моль натрію гідроксиду.

Розв'язок: М (NaOH) = 40 г/моль

$$C_M = \frac{2.5}{40 \cdot 0.25} = 0.25 моль/кг$$

4. ***Моляльна концентрація,*** C_m, показує кількість моль розчиненої речовини, що приходяться на 1000 г розчинника.

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot G}$$

де m – маса розчиненої речовини, г; М – молярна маса розчиненої речовини, г/моль; G – маса розчинника, г.

Приклад: Визначити C_m водного розчину, в 200 г якого міститься 50,5 г KNO_3.

Розв'язок: М(KNO_3) = 101 г/моль.

$$C_m = \frac{50.5 \cdot 1000}{101 \cdot (200 - 50.5)} = 3.3 моль/кг$$

5. ***Нормальна концентрація,*** $C_н$, показує число г/еквівалентів розчиненої речовини, що містяться в 1 л розчину:

$$C_н = \frac{m}{E \cdot V}$$

де Е – еквівалент розчиненої речовини, г.

Приклад: Визначити нормальну концентрацію розчину, що містить у 200 мл 1,96 г сульфатної кислоти.

Розв'язок: М(H_2SO_4) = 98 г/моль; Е(H_2SO_4) = 49 г.

$$C_н = \frac{1.96}{49 \cdot 0.2} = 0.2 г-екв/л$$

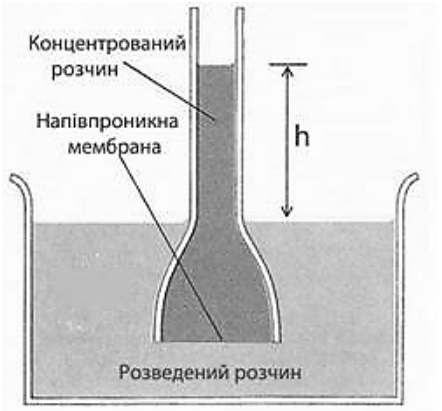
2. Колігативні властивості розчинів. Осмос. Закон Я. Вант-Гоффа.

Колігативні властивості – це властивості розчинів, які залежать від кількості частинок розчинених речовин і не залежать від їх природи. До колігативних властивостей належать:

- підвищення температури кипіння розчину;
- зниження температури замерзання розчину;
- осмотичний тиск;
- відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином.

При зануренні будь-якої речовини в розчинник вирівнювання концентрації здійснюється внаслідок процесу дифузії – самочинного руху розчиненої речовини з більш концентрованої частини розчину в менш концентровану, тобто деяка первинна впорядкованість в розподілі речовини (висока концентрація в одній частині системи і низька – в іншій) змінюється повним безладдям. При цьому ентропія системи зростає. Коли концентрація розчину у всьому об'ємі вирівняється – ентропія досягне максимального значення – дифузія припиниться.

В природі дуже поширене явище ***осмосу*** – односторонньої дифузії розчинника з менш концентрованої частини в більш концентровану (до розчину).



Експериментально це явище можна спостерігати на простому пристосуванні, що представляє собою склянку, яка заповнена розчином будь-якої речовини (цукру) і має напівпроникну мембрану, що не дозволяє розчину витікати з неї, але пропускає всередину розчинник. Внаслідок осмосу об′єм розчину буде збільшуватися, а в трубці створюватиметься надмірний тиск водяного стовпа (гідростатичний тиск). Коли гідростатичний тиск і атмосферний стануть однаковими – система перебуватиме в стані рівноваги – осмос припиниться.

Сила, яка обумовлює осмос, в перерахунку на одиницю поверхні напівпроникної мембрани називається ***осмотичним тиском***. Осмотичний тиск відіграє значну роль в життєдіяльності тваринних і рослинних організмів. Клітинні мембрани (протоплазма клітин) проникні для води і непроникні для поживних речовин. Якщо клітину занурити у воду або розчин меншої концентрації, то вода почне проникати в клітину, створюючи в ній гідростатичний тиск, який називають **тургором**, який забезпечує міцність та пружність рослинних тканин. Якщо клітину занурити в розчин більшої концентрації, то вода почне виходити із клітини, протоплазма стискається, це явище називається **плазмолізом.** Завдяки осмотичному тиску вода підіймається по стовбурах дерев.

У 1886 році Я. Вант-Гофф встановив, що для розчинів неелектролітів невисоких концентрацій існує залежність між осмотичним тиском, концентрацією і температурою:

$$P_{осм.} = 1000 \cdot R \cdot C_M \cdot T$$

де R = 8,31 Дж/моль град; C_M – молярна концентрація розчину; Т – абсолютна температура, К.

$$C_M = \frac{m}{Mr \cdot V}$$

Дана залежність отримала назву **закону Я. Вант-Гоффа:** *Осмотичний тиск розбавленого розчину неелектроліту прямо пропорційний його молярній концентрації і абсолютній температурі.* Представлене рівняння дозволяє за величиною осмотичного тиску визначати відносну молярну масу розчиненої речовини.

Приклад: Осмотичний тиск розчину, в 250 мл якого міститься 3 г цукру при 12 ^oC, дорівнює 83,14 кПа. Визначити M_r цукру.

Розв'язок:

$$P = \frac{m \cdot 1000}{M_r \cdot V} \cdot R \cdot T = \frac{3 \cdot 1000}{M_r \cdot 0{,}25} \cdot 8{,}31(273+12) = 83{,}14 \cdot 10^3 \Rightarrow M_r = 342 a.o.м.$$

3. Колігативні властивості розчинів неелектролітів. Тиск насиченої пари. Закони Ф. М. Рауля. Кріоскопія і ебуліоскопія.

Важливою властивістю розчинів неелектролітів є *тиск насиченої пари*. При випаровуванні рідини над її поверхнею утворюється пара. Пара, що знаходиться в стані рівноваги з рідиною називається *насиченою*. Кожній рідині властиве певне значення тиску насиченої пари. Рідина закипає, коли тиск її насиченої пари досягає зовнішнього (атмосферного) тиску.



При розчиненні в рідині будь-якої нелеткої речовини тиск насиченої пари розчинника над отриманим розчином виявляється завжди менше, чим над чистим розчинником. Спрощено зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином можна пояснити зменшенням концентрації молекул розчинника на поверхні рідини внаслідок взаємодії між молекулами розчинника і розчиненої речовини. Але, процес розчинення не можна розглядати, як простий механічний розподіл однієї речовини в іншій. Відповідно до теорії розчинів Д. І. Менделєєва (1887 р.), в процесі розчинення молекули (іони) розчиненої речовини утворюють з молекулами розчинника нестійкі сполуки змінного складу, *сольвати*, а у водних розчинах – *гідрати.*

Зниження тиску пари з урахуванням вказаної причини буде тим більше, чим більше концентрації розчиненої речовини в розчині. Узагальнюючи результати експериментальних спостережень, французький фізик Ф. М. Рауль (1887 р.) встановив, що *відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином прямо пропорційне мольній долі розчиненої речовини* (**І закон Ф. М. Рауля**):

$$P = P_0 \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

де P_0 – тиск насиченої пари розчинника над чистим розчинником;

P – тиск насиченої пари розчинника над розчином;

n_2 – кількість моль розчинника;

n_1 – кількість моль розчиненої речовини.

Закон Ф. М. Рауля справедливий лише для розбавлених розчинів неелектролітів (мольна частка розчиненої речовини в них менше 0,005).

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} << 0{,}005.$$

Зі збільшенням концентрації розчину спостерігаються відхилення від закону Ф. М. Рауля, відхилення буде тим більше, чим вища концентрація розчину.

Наслідком зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином є підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину неелектроліту. Внаслідок того, що тиск насиченої пари розчинника над розчином нижче, чим над чистим розчинником, для того, щоб розчин мав той же тиск насиченої пари, його треба нагріти до більш високої температури, тобто точка кипіння розчину буде вище, ніж розчинника.

Температурою замерзання розчину називається така його температура, при якій кристали розчинника знаходяться в рівновазі з розчином даного складу. Будь-яка рідина починає замерзати при тій температурі, при якій тиск її насиченої пари буде таким, як і над кристалами (льодом). Досліджуючи процеси замерзання й кипіння розчинів, Ф. М. Рауль (1882 р.) встановив, що розчини замерзають при більш низькій і киплять при більш високій температурі, в порівнянні з чистим розчинником: *зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчинів неелектролітів прямо пропорційно їх моляльній концентрації* (**ІІ закон Ф. М. Рауля**):

$$\Delta t_{кип.} = E \cdot C_m, \quad \Delta t_{зам.} = K \cdot C_m,$$

де $C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot G}$ – моляльна концентрація розчину;

Δt – відповідно, зниження температури замерзання чи підвищення температури кипіння розчину;

К – кріоскопічна стала (коефіцієнт пропорційності), яка залежить тільки від хімічної природи розчинника, і не залежить від природи розчиненої речовини. Кріоскопічна стала представляє собою зниження температури замерзання розчину при його моляльній концентрації 1 моль/кг;

Е – ебуліоскопічна стала, яка показує підвищення температури кипіння розчину при його моляльній концентрації 1 моль/кг.

За визначеними $\Delta t_{зам.}$ розчину можна визначити молярну масу речовини (неелектроліту), осмотичний тиск розчину, концентрацію розчиненої речовини. Останні особливо зручні в тих випадках, коли треба знати загальну концентрацію всіх речовин у розчині, незалежно від якісного складу, наприклад, при визначенні засоленості ґрунтів, концентрації клітинного соку рослин.

Метод дослідження, заснований на вимірі зниження температури замерзання розчинів, називається *кріоскопічним,* а метод заснований на вимірі підвищення температури кипіння розчинів, одержав назву *ебуліоскопічний* метод.

4. Ізотонічний коефіцієнт. Відхилення від законів Ф. М. Рауля і Я. Вант-Гоффа в розчинах електролітів.

При утворенні розчинів електролітів, останні дисоціюють на іони, внаслідок чого число частинок в розчині стає більше, чим в розчині неелектроліту такої ж молярної концентрації.

Щоб розповсюдити на розчини електролітів представлені закони, в їх математичні вирази, за пропозицією Вант-Гоффа, був введений поправочний коефіцієнт ***i*** *– ізотонічний коефіцієнт,* який показує міру відхилення властивостей розчинів електролітів від закономірностей для розчинів неелектролітів, і кількісно пов'язаний зі ступенем дисоціації α співвідношенням:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

де n – кількість іонів, що утворюються з однієї молекули електроліту при дисоціації:

$$i = 1 + \alpha(n-1).$$

За представленим рівнянням, враховуючи кількість іонів, що утворились внаслідок дисоціації електроліту, можна розрахувати ізотонічний коефіцієнт. Таким чином, для розчинів електролітів закони Рауля і Вант-Гоффа можна представити в такій формі:

$$\Delta t_{зам.} = i \cdot K \cdot C_m,$$

$$\Delta t_{кип.} = i \cdot E \cdot C_m,$$

$$P_{осм.} = i \cdot R \cdot C_M \cdot T.$$

Приклади розв'язування типових задач.

Приклад 1. Розчин, що містить 1,70 г хлориду цинку в 250 г води, замерзає при t = -0,23 °С. Визначити ступінь дисоціації хлориду цинку в даному розчині. M_{ZnCl2} = 136 г/моль.

Розв'язок: Знайдемо $\Delta t_{зам.}$ даного розчину.

$$\Delta t_{зам.} = t_{зам.\ розчинника} - t_{зам.\ розчину}.\ \ \Delta t_{зам.} = 0 - (-0{,}23) = 0{,}23.$$

Із закону Рауля для розчинів електролітів знаходимо ізотонічний коефіцієнт: $\Delta t_{зам.} = i \cdot K \frac{m \cdot 1000}{M \cdot G}$, $i = \frac{\Delta t_{зам} \cdot M \cdot G}{K \cdot m \cdot 1000}$, $i = \frac{0.25 \cdot 250 \cdot 136}{1.86 \cdot 1.70 \cdot 1000} = 2.473$.

Ступінь дисоціації хлориду цинку (n = 3), буде дорівнювати:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{2.473-1}{3-1} = 0{,}7365 \text{ чи } 73{,}65\ \%.$$

Приклад 2. Осмотичний тиск 0,1н розчину $ZnSO_4$ при 0 °С дорівнює $1{,}59 \cdot 10^5$ Па. Визначити ступінь дисоціації сульфату цинку в даному розчині.

Розв'язок: Для 0,1н розчину $ZnSO_4$ молярна концентрація дорівнює 0,05 моль/л чи 0,05 кмоль /м.^{3}

Використовуючи формулу закону Вант-Гоффа для розчинів електролітів, знаходимо ізотонічний коефіцієнт:

$$P_{осм.} = i \cdot C \cdot R \cdot T \qquad i = \frac{P_{осм.}}{C \cdot R \cdot T} \qquad T\ K = 273^0 + t^0 C,$$

$$i = \frac{1.59 \cdot 10^5}{0.05 \cdot 8.31 \cdot 10^3 \cdot 273} = 1.401.$$

Сіль $ZnSO_4$ при дисоціації утворює два іони (n = 2), отже:

$$\alpha = i - 1 = 1.401 - 1 = 0.401 \text{ чи } 40{,}1\ \%.$$

5. Значення осмосу для життєдіяльності рослинних та тваринних організмів.

Осмотичний тиск має важливе значення для життєдіяльності рослин і тварин, оскільки тканини клітин, зокрема мембрана, – це також напівпроникна мембрана рослинного або тваринного походження, а клітини заповнені водними розчинами різних речовин. Осмотичний тиск відіграє роль механізму, що подає клітинам поживні речовини та воду. Осмотичний тиск клітинного соку дорівнює 0,4–2,0 мПа. Якщо рослинну клітину занурити у воду (або поливати рослину водою), то вода проникає в клітини, створюючи в них гідростатичний тиск, внаслідок чого рослина стає міцною і пружною (явище тургору). Навпаки, якщо занурити клітину в розчин, концентрація розчинених речовин в якому більша, ніж у клітині, то вода з клітини буде переходити у зовнішній розчин, а цитоплазма

почне відшаровуватись від стінки клітини і клітина зморщується (явище плазмолізу). Тому рослини, в яких осмотичний тиск у клітинах кореневої системи дорівнює 0,2–0,4 мПа, не можуть зростати на солонцевих ґрунтах, осмотичний тиск яких становить 1,2–1,3 мПа. Осмос зумовлює рух води і поживних речовин від кореневої системи по стовбурах дерев і стебел рослин. Усі процеси обміну речовин у клітинах пов'язані з явищем осмосу.

Вимірювання осмотичного тиску (осмометрія), підвищення температури кипіння (ебуліоскопія), зниження температури замерзання (кріоскопія) використовуються для визначення деяких фізико-хімічних величин. Зокрема, вимірявши $\Delta t_{зам}$, можна визначити молекулярну масу неелектроліту, а також можна визначити ступінь дисоціації електроліту. У біологічних дослідженнях $\Delta t_{зам}$ називається *депресією*. Вимірювання депресії біологічних рідин (крові, лімфи, сечі) дозволяє розраховувати їхню осмотичну концентрацію, тобто сумарну концентрацію всіх частинок. У нормі депресія крові складає 0,56 К.

Зниження температури замерзання розчинів має велике значення для рослинних організмів, зокрема, зимостійкість рослин обумовлена концентрацією клітинного соку: чим вища концентрація, тим більш низькі температури може переносити рослина. Процес перетворення більш високомолекулярних сполук у сполуки з меншою молекулярною масою при настанні холодів (наприклад, крохмалю у вуглеводи, типу глюкози), що протікає в клітинах рослин, також обумовлений прагненням рослин підвищити концентрацію клітинного соку. З цієї ж причини добре зберігаються овочі і фрукти при температурі 272К.

Методи виміру концентрації клітинного соку по температурах замерзання розчинів у даний час широко використовуються в селекційній роботі при виведенні нових зимостійких сортів різних сільськогосподарських культур.

ЛЕКЦІЯ V

ТЕМА: ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. БУФЕРНІ СИСТЕМИ

Мета: Сформувати уявлення про основні поняття та терміни, якими описують властивості розчинів електролітів, засвоїти їх математичні вирази: іонний добуток води, водневий показник середовища, буферна ємність; засвоїти принцип розрахунку буферної ємності та pH буферних систем.

Навчальні питання:

1. Електроліти, як провідники електричного струму. Виникнення іонів у розчинах. Ступінь електролітичної дисоціації.
2. Слабкі електроліти. Процес дисоціації слабкого електроліту. Константа дисоціації електроліту. Закон розбавлення Освальда.
3. Сильні електроліти. Поняття іонної атмосфери. Іонна сила розчину. Активність іону у розчині.
4. Іонний добуток води. Водневий показник середовища.
5. Буферні системи. Розрахунок pH буферних систем.
6. Методи визначення pH розчинів.

1. Електроліти, як провідники електричного струму.

Електроліти – це речовини та системи, в яких електропровідність здійснюється завдяки руху макрочастинок – позитивних та негативних іонів. У цьому полягає принципова відміна електролітів – провідників II роду, від металів (провідників I роду), електропровідність яких зумовлена рухом електронів. До електролітів належать такі речовини, як солі, гідроксиди, кислоти, а також оксиди, які під час плавлення або розчинення у воді чи інших полярних розчинниках здатні дисоціювати на іони, рух яких забезпечує електропровідність.

Тривалий час вважали, що іони утворюються в розчині або в розплаві під дією електричного струму, але цю ідею було спростовано і доведено, що в розчинах або в розплавах, які здатні пропускати електричний струм, іони утворюються незалежно від проходження електричного струму.

Процес розпаду електролітів на іони вперше описав у 1887 році С. Арреніус. Він запропонував гіпотезу про електролітичну дисоціацію: *молекули солей, кислот і основ при розчиненні їх у воді дисоціюють на іони*. Недолік цієї гіпотези полягав у тому, що розчин електроліту вважали механічною сумішшю молекул та іонів розчинника і молекул електроліту, тобто взаємодія між всіма цими частинками вважалась відсутньою.

В подальшому розвитку гіпотези С. Арреніуса сприяли роботи І. А. Каблукова та В. Г. Нернста. Особливо роботи І. А. Каблукова, який стверджував, що іони можуть вступати у взаємодію з водою, утворюючи *гідрати* (сполуки змінного складу). І. В. Каблуков в своїй докторській дисертації писав: «На нашу думку, вода, розкладаючи частинки розчиненої речовини, входить з іонами в неміцні сполуки…».

Явище електролітичної дисоціації спостерігається не тільки у водних розчинах, але і в інших розчинниках, особливо, які мають високу діелектричну

проникність. В цьому випадку здійснюється взаємодія, що приводить до утворення *сольватів*. Гідратація і сольватація іонів перешкоджають зворотному об'єднанню іонів в молекули.

Розпад речовини на іони при плавленні пояснюється тепловим розривом зв'язків у структурі іонних речовин. У розчинах, зокрема, у водних розчинах, розпад речовини відбувається внаслідок послаблення міцності зв'язків, оскільки сили електричної взаємодії послаблюються майже у 81 раз (20 °C), $\boldsymbol{\varepsilon}(H_2O) = 81$, і ця величина входить до виразу закону Кулона:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\varepsilon \cdot r^2},$$

де F – сила взаємодії електричних зарядів q_1 і q_2, а r – відстань між ними, ε – діелектрична проникність середовища, де відбувається взаємодія.

Для кількісної характеристики співвідношення дисоційованих та недисоційованих молекул електроліту за даних умов введено величину *ступеня електролітичної дисоціації.*

Ступінь електролітичної дисоціації* α** дорівнює відношенню кількості молекул, що дисоціювали на іони (n***), до загальної кількості молекул електроліту у розчині (***N***):

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

За ступенем дисоціації розчини електролітів поділяють на *сильні, слабкі та середньої сили*.

Сильними прийнято вважати ті електроліти, для яких α > 30 %, слабкими, якщо α < 3 % та середньої сили, якщо 3 % < α < 30 % (всі значення α відносяться до 0,1н розчинів):

а) *сильні*: майже всі солі, більшість неорганічних кислот (HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, HCl, HBr, HI, HCl, HBr), гідроксиди лужних та лужноземельних металів (KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$).

б) електроліти *середньої сили*: деякі органічні та неорганічні кислоти (оксалатна $H_2C_2O_4$, мурашина HCOOH, сульфітна H_2SO_3, фосфатна H_3PO_4 та ін.).

в) *слабкі*: більшість органічних сполук та такі неорганічні кислоти, як H_2CO_3, H_2S, HCN, H_2SiO_3, H_3BO_3, гідроксиди $Cu(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, NH_4OH та ін.

Наприклад: 0,1н CH_3COOH α = 0,013;

0,1н HCN α = 10^{-4}.

2. *Слабкі електроліти. Процес дисоціації слабкого електроліту. Константа дисоціації електроліту. Закон розбавлення Освальда.*

Процес дисоціації слабкого електроліту є рівноважним і до нього застосовують закони хімічної рівноваги.

Наприклад: $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$,

$$K_{рівн.} = \frac{C_{CH3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH3COOH}}.$$

Константа рівноваги ($К_{рівн.}$), що відповідає дисоціації слабкого електроліту називається *константою дисоціації* ($К_{дис.}$). Чим більша константа дисоціації $К_{дис.}$, тим легше електроліт дисоціює. Дане рівняння є справедливим лише для розведених розчинів слабких електролітів. Воно може застосовуватися для різних типів іонної рівноваги.

Якщо електроліт багатоосновний – дисоціація ступінчаста:

$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$ $\qquad K_1 = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HCO_3^-}}{C_{H2CO3}}$

$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$ $\qquad K_2 = \frac{C_{H^+} \cdot C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}}$

Сумарно: $H_2CO_3 \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-}$,

$К = К_1 \cdot К_2$ $\qquad K = \frac{C_{H+}^2 \cdot C_{CO_3^{2-}}}{C_{H2CO3}}$.

При ступінчастій дисоціації спостерігається закономірність:

$К_1 > К_2 > К_3$ ….

Узагальнюючи вищезгадане і застосовуючи позначення:

С – концентрація електроліту, що дисоціює на 2 іони;

α – ступінь дисоціації;

$С \cdot \alpha$ – концентрація кожного виду іонів;

$С \cdot (1 – \alpha)$ – концентрація недисоційованих молекул.

Отримують вираз для $K_{дис}$ (**Закон розбавлення Освальда**):

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

За даним законом можна визначити α, якщо відома $К_{дис}$ для різних концентрацій електроліту і навпаки. Для розчинів, у яких $\alpha << 1$ (тобто дисоціація дуже незначна) величиною α в знаменнику нехтують, тоді:

$$K_{дис.} = C \cdot \alpha^2, \qquad \alpha = \sqrt{\frac{K_{дис.}}{C}}.$$

З отриманого рівняння видно, що ступінь дисоціації електроліту зростає при розбавленні розчину і навпаки.

3. Сильні електроліти. Поняття іонної атмосфери. Іонна сила розчину. Активність іону у розчині.

Особливості розчинів сильних електролітів зумовлені тим, що іони в розчинах взаємодіють між собою завдяки значним силам електростатичного притягування. Ця взаємодія посилюється зі збільшенням концентрації розчину електроліту, оскільки зменшуються відстані між іонами.

В 1923 році П. Дебаєм і Е. Хюккелем була створена теорія сильних електролітів. Згідно даної теорії молекули сильних електролітів у розчинах дисоціюють повністю. Сильні електроліти, як свідчить спектральний аналіз, не містять неіонізованих молекул. Рентгеноструктурні дослідження показали, що в твердому стані сильні електроліти мають іонну кристалічну гратку. Міжмолекулярні сили не тільки знижують електропровідність розчинів, але і впливають на осмотичний тиск, температуру замерзанні і кипіння розчинів, на здатність іонів до хімічної взаємодії.

Для характеристики стану іону в розчині сильного електроліту П. Дебай і Е. Хюккель ввели поняття *іонної атмосфери*. Вважають, що кожен іон оточений з усіх боків іонами протилежного знаку, так званою *іонною атмосферою*. При наведені електричного поля іони і іонна атмосфера починають рухатися по різних напрямках, внаслідок чого спрямований рух іону даного виду гальмується, сила струму зменшується. Чим більша концентрація розчину, тим сильніше виявляється гальмуюча дія іонної атмосфери щодо електропровідності розчину. Тому, визначене за електропровідністю значення ступеня дисоціації або концентрації електроліту буде зменшеним, у зв'язку з чим, введені поняття *уявного ступеня дисоціації* та *активністю іону.*

Поняття *активності іону* було введено Ж. Люісом. Активність іону відрізняється від його концентрації на величину ***f***, яку названо ***коефіцієнтом активності***. Поняття про коефіцієнт активності було введено в 1918 році Н. Бьєрумом. Зв'язок між активністю і концентрацією можна записати:

$$f = \frac{a}{C_m}.$$

Активність (***a***) іону – це ефективна умовна його концентрація, відповідно до якої він діє в хімічних реакціях:

$$a = f \cdot C_m,$$

де a – активність; f – коефіцієнт активності; C_m – моляльна концентрація;

Для розведених розчинів f < 1 і α < C_m. Для нескінченно розведених розчинів f = 1 і тому a ≈ C_m, у випадку концентрованих розчинів f > 1, отже α > C_m.

Властивості розчинів сильних електролітів вивчали Ж. Льюіс і М. Рендаль. В 1921 році вони встановили ***закон іонної сили розчинів***: *коефіцієнт активності даного електроліту в розчині залежить тільки від іонної сили розчину (**μ**) і при однаковому значенні її він зберігає незмінне значення незалежно від виду інших електролітів, присутніх в розчині.* У водних розчинах це правило застосовується до μ = 0,02. Саме через іонну силу виявляється вплив природи іонів.

Іонну силу розчину (μ) можна представити, як напівсуму добутків концентрацій усіх іонів, що містяться в розчині, на квадрат їхнього заряду:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \sum C_M \cdot z_i^2 ,$$

де C_M – молярна концентрація іону; z_i – заряд іону.

Ефект цієї взаємодії залежить від радіуса іонної атмосфери та від іонної сили розчину μ.

Приклад. Розчин у 1000 г води містить 0,01 моль $CaCl_2$ і 0,1 моль Na_2SO_4, визначити іонну силу розчину.

Розв'язок:

μ = ½ $(0{,}01 \cdot 2^2 + 0{,}02 \cdot 1^2 + 0{,}2 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 2^2) = 0{,}33$.

Якщо відоме значення іонної сили розчину, можна обчислити коефіцієнти активності окремих іонів за наведеним рівнянням. Математичний вираз між іонною силою μ і коефіцієнтом активності f запропонували в 1923 році П. Дебай і Е. Хюккель Коефіцієнт активності залежить від іонної сили розчину, яка є мірою інтенсивності електростатичної взаємодії між іонами:

$$-lgf = 0{,}5z^2\sqrt{\mu},$$

де z – заряд іона; μ – іонна сила розчину.

Дане рівняння справедливе для розведених розчинів: 0,01–0,05н.

Для більш концентрованих розчинів 0,1–0,5н використовують рівняння:

$$-lgf = 0{,}5z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}.$$

Обчислимо активності іонів з наведеного прикладу:

1) $CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$; 0,01 моль $CaCl_2$;

$lgf = -0{,}5 \cdot 4 \cdot \sqrt{0{,}33}$ = – 1,14; $f = 0{,}07$;

$a(Ca^{2+}) = 0{,}01 \cdot 0{,}07 = 7 \cdot 10^{-4}$моль/л;

$lgf = -0{,}5 \cdot 1 \cdot \sqrt{0{,}33} = -0{,}287$; $f = 0{,}52$;

$a(Cl^-) = 0{,}02 \cdot 0{,}52 = 0{,}01$ моль/л.

2) $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$; 0,1 моль Na_2SO_4;

$lgf = -0{,}5 \cdot 1 \cdot \sqrt{0{,}33} = -0{,}287;\ f = 0{,}52;$
$a(Na^+) = 0{,}2 \cdot 0{,}52 = 0{,}1$ моль/л;
$lgf = -0{,}5 \cdot 4 \cdot \sqrt{0{,}33} = -1{,}14;\ f = 0{,}07;$
$a(SO_4^{2-}) = 0{,}1 \cdot 0{,}07 = 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

4. Іонний добуток води. Водневий показник середовища.

Всі фізіологічні процеси в рослинах і організмах тварин відбуваються у водному середовищі при певній концентрації іонів гідрогену. Вода, яка є слабким електролітом, в незначній мірі дисоціює на іони: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$.

Константу дисоціації води можна представити:

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

де К – константа дисоціації води, при 22 °С дорівнює $1{,}8 \cdot 10^{-16}$ (довідникові дані);

C_{H2O} – концентрація недисоційованих молекул води, яку внаслідок незначної дисоціації води можна вважати сталою і такою, яка дорівнює загальному числу грам-молекул води в 1літрі, тобто 1000/18 = 55,56 моль/л, C_H^+;

C_{OH}^- – відповідно концентрації H^+ і OH^-, г-іон/л.

Якщо перенести сталі величини К і C_{H2O} по один бік рівняння, то отримаємо вираз:

$$C_H^+ \cdot C_{OH}^- = K \cdot C_{H2O},$$

де добуток двох сталих величин К і C_{H2O} також являє собою сталу величину, яку позначимо $\boldsymbol{K_B}$.

Таким чином, добуток концентрацій H^+ і OH^- іонів (активності) при даній температурі є величиною сталою і називається ***іонним добутком води.*** При 22 °С іонний добуток води $\mathbf{K_B = 10^{-14}}$. У дистильованій воді концентрації H^+ і OH^- іонів однакові:

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

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

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

Отже, якщо:

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

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

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

Однак, на практиці, щоб уникнути незручностей, пов'язаних із застосуванням чисел з від'ємними показниками ступеню, реакцію середовища, зазвичай, характеризують за допомогою *водневого показника*.

Водневий показник, позначений як ***pH***, є від'ємним логарифмом концентрації іонів гідрогену:

$$pH = -\ell gC_{H^+}$$

Для абсолютно чистої води при 22 °С pH = 7, для кислих середовищ pH < 7, а для лужних pH > 7.

Реакцію середовища в розчинах будь-яких слабких одноосновних кислот визначають за формулою:

$$pH = -1/2\ell gK_{дис.к-ти} - 1/2\ell gC_{к-ти},$$

а будь-яких однокислотних основ:

$$pH = 14 + 1/2\ell gK_{дис.лугу} + 1/2\ell gC_{лугу}.$$

5. Буферні системи. Розрахунок pH буферних систем.

Однією з характерних властивостей внутрішнього середовища живих організмів, ґрунтів є сталість концентрації іонів гідрогену. Зберігання цього показника забезпечується дією ряду фізико-хімічних чинників, серед яких важлива роль належить буферним системам.

Буферні системи – це суміші, до складу яких входять розчини слабких кислот та їхніх солей із сильними основами або слабких основ та їхніх солей із сильною кислотою, які здатні протидіяти зміщенню pH при додаванні до них невеликих кількостей сильних кислот або лугів, а також при розбавленні їх водою. Здатність буферного розчину підтримувати практично сталу величину pH заснована на тому, що один компонент розчину може зв'язувати іони гідрогену у випадку додавання кислоти, а інший – іони OH^- у випадку додавання лугу.

Так, буферна дія розчину слабкої кислоти HA в присутності її солі MeA пояснюється тим, що при додаванні сильної кислоти іони H^+ зв'язуються з іонами A^- солі в практично недисоціюючі молекули слабкої кислоти:

$$H^+ + A^- \rightarrow HA.$$

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

$$OH^- + HA \rightarrow H_2O + A^-.$$

Сталість pH буферних розчинів при їх розбавленні пояснюється зберіганням співвідношення концентрацій діючих компонентів в них. Звичайно,

буферна дія припиняється, як тільки один з компонентів розчину витрачається на 90 %.

Діапазон**,** в якому виявляється буферна дія, називається ***буферною ємністю.*** Буферну ємність можна виразити кількістю грам-еквівалентів сильної кислоти або лугу, які потрібно додати до 1 л буферного розчину, щоб зсунути значення pH на одиницю:

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

де B – буферна ємність; C – концентрація доданої сильної кислоти або лугу;

V – об'єм доданої сильної кислоти або лугу;

pH_0 та pH_1 – початкове і кінцеве значення водневого показника буферного розчину; $V_{буф}$. – об'єм буферного розчину.

Приклади буферних розчинів:

ацетатний ($CH_3COOH + CH_3COONa$),

бікарбонатний ($H_2CO_3 + NaHCO_3$),

фосфатний ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$).

Розрахунок pH буферних розчинів на прикладі ацетатної буферної системи. Буферна дія ацетатного буферу пояснюється тим, що при додаванні лугу іони OH^- будуть зв'язуватися іонами H^+ кислоти з утворенням води:

$$CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-,$$

$$OH^- + H^+ \leftrightarrow H_2O,$$

а при додаванні кислоти іони H^+ будуть зв'язуватися з іонами CH_3COO^- з утворенням слабкої оцтової кислоти:

$$CH_3COONa \leftrightarrow CH_3COO^- + Na^+,$$

$$CH_3COO^- + H^+ \leftrightarrow CH_3COOH.$$

Константа дисоціації оцтової кислоти дорівнює:

$$K = \frac{C_{CH3COO-} \cdot C_{H+}}{C_{CH3COOH}}, \text{ звідки } C_{H+} = \frac{K \cdot C_{CH3COOH}}{C_{CH3COO^-}}.$$

Присутність солі CH_3COONa, яка має з оцтовою кислотою спільний аніон, знижує ступінь дисоціації кислоти. Тому, практично, концентрація ацетат-іонів буде визначатися тільки концентрацією солі:

$$C_{CH3COO^-} = C_{солі}, \text{ тому } C_{H^+} = \frac{K \cdot C_{кислоти}}{C_{солі}}$$

Логарифмуючи цей вираз та змінюючи знаки, запишемо:

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

Для розрахунку pH буферної системи кількість кислоти та солі в даному об'ємі буферного розчину представляють в мг-екв або ммоль, тоді дане рівняння має вигляд:

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

де $C_{к\text{-}ти}$ та $C_{солі}$ – відповідно концентрація розчинів кислоти та солі, які взято для приготування буферного розчину; $V_{к\text{-}ти}$, $V_{солі}$ – відповідно об'єми даних розчинів.

Аналогічно можна розрахувати pH буферного розчину, який складається з слабкої основи та її солі (наприклад, аміачний буфер), отримаємо:

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

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

Приклад. Розрахувати pH буферного розчину, який складається з 6 мл 0,1н розчину CH_3COOH та 4 мл 0,1н розчину CH_3COONa. Константа електролітичної дисоціації оцтової кислоти $K_{CH3COOH} = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язок:

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

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

Іони гідрогену мають важливе значення завдяки значному впливу на різноманітні хімічні й фізіологічні процеси, що відбуваються в розчинах. Наприклад, вплив pH на фізіологічні процеси настільки великий, що майже незначна зміна може помітно змінити швидкість певного процесу або зовсім припинити його. Тому, дуже важливо підтримувати сталість величини pH, що зумовлене присутністю буферних систем в рослинних і тваринних організмах, в ґрунті.

Діяльність ґрунтових мікроорганізмів залежить від pH ґрунтового розчину. Наприклад, активна фіксація азоту мікробами спостерігається при pH = 7,2. Величина pH середовища впливає на зростання й розвиток рослин. Встановлено, що оптимальне значення pH ґрунту для ефективного зростання картоплі знаходиться в межах 5–6,5, жита – 5–7, вівса – 5–6,5, пшениці – 6,5–7,5, люцерни – 6,5–7,5, цукрового буряку – 7,0.

Буферність характерна і для клітинного соку рослин, молока і т. ін. З явищами буферності зв'язана родючість ґрунтів. Знаючи pH ґрунтового

розчину, можна регулювати їх буферні властивості шляхом внесення певних добрив. На кислих ґрунтах оптимальне pH ґрунтового розчину для рослин становить 4,5–5,0. Зменшення кислотності (pH = 6–7) призводить до засихання рослин. На лужних ґрунтах рослини потребують pH = 7,5–8,5.

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

6. Методи визначення pH розчинів.

- *Колориметричний метод* визначення pH (заснований на зміни кольору індикаторів в залежності від характеру середовища).
- *Потенціометричний метод* визначення pH (заснований на вимірюванні ЕРС гальванічної пари, в якій потенціал одного з електродів залежить від концентрації іонів гідрогену). У лабораторних умовах величину pH розчинів вимірюють з допомогою pH-метрів типу pH-340, pH-150 М, іономерів або pH тестерів:



Рис. 11. Іономер лабораторний та pH тестер

ЛЕКЦІЯ VI

ТЕМА: ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Мета: Сформувати уявлення про причини виникнення електричного струму в розчинах електролітів; засвоїти основні величини, що характеризують електропровідність розчинів електролітів; на основі визначень питомої та еквівалентної електропровідності навчитись розраховувати ступінь і константу дисоціації електролітів.

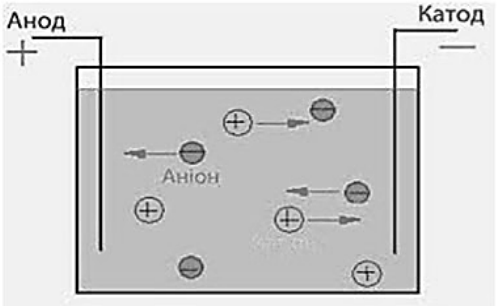
Навчальні питання:

1. Провідники електричного струму I і II роду. Числа перенесення.
2. Питома й еквівалентна електропровідність, залежність від розбавлення.
3. Електрична рухливість іонів. Закон незалежності руху іонів (закон Ф. Кольрауша).
4. Визначення ступеня і константи електролітичної дисоціації слабких електролітів і коефіцієнта електропровідності сильних електролітів за методом електропровідності.
5. Кондуктометричні методи аналізу.

1. Провідники електричного струму I і II роду. Числа перенесення.

В залежності від природи провідника носіями електричного струму, тобто частинками, які переносять заряд у системі, можуть бути *електрони* або *іони*. У першому випадку, коли електрична провідність забезпечується рухом електронів, речовини є провідниками першого роду, до них належать метали. Такий вид провідності називається *електронною*.

До провідників другого роду належать розчини електролітів, розплави, тверді електроліти. У провідниках електричного струму II роду – ***електролітах*** – електричний струм виникає внаслідок руху *іонів* в електричному полі, що приводить до перенесення речовини до електродів. Такий вид провідності називається *іонною* або *електролітичною*.



Швидкість пересування іонів в полі, напруженістю 1 В/см називається *абсолютною швидкістю* руху іонів. Вона залежить від природи та розміру іонів, концентрації, в'язкості та температури розчину. Швидкості руху катіону і аніону в будь-якому розчині

неоднакові, тому внесок різних іонів в електричну провідність провідника (електроліту) неоднаковий. Частку загальної кількості електрики, яку переносять іони даного виду, називають *числом перенесення* і визначають співвідношенням:

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

Очевидно, $t_+ + t_- = 1$.

Взагалі, здатність провідника (електроліту) проводити електричний струм характеризується його *електричною провідністю* ***L***, яку можна визначити як кількість електрики, яка переноситься через переріз провідника за одиницю часу при напрузі 1 В. Електрична провідність чисельно обернена до опору провідника ***R***. Тобто, якщо R – опір, то 1/R – електропровідність.

Відомо, що опір (***R***) однорідного лінійного провідника залежить від його довжини (***l***) і площі поперечного перетину (***S***):

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

де ρ – питомий опір, тобто опір стовпчика речовини довжиною 1 см при поперечному перерізі 1 см^2; ρ залежить тільки від природи провідника.

2. Питома електропровідність, залежність від розбавлення.

Величину, яка обернена питомому опору, називають ***питомою електричною провідністю*** χ:

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

Таким чином, електропровідність визначається:

$$L = \chi \cdot \frac{S}{\ell}$$

де ρ – питомий опір, Ом · см; ℓ – довжина провідника, см; S – поперечний переріз провідника, см^2; L – електропровідність, Ом$^{-1}$; χ – питома електропровідність, Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$.

Питома електрична провідність – це електропровідність стовпчика речовини (розчину), що знаходиться між двома електродами, площа кожного з яких 1 см^2 і відстань між якими 1 см:

$$\chi = L \cdot \frac{\ell}{S}$$

Питома і еквівалентна електропровідність, залежність від розбавлення.

Питома електрична провідність залежить від природи електроліту і розчинника, температури, концентрації електроліту (Рис. 12):

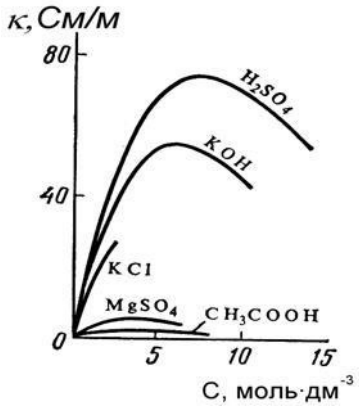


Рис. 12. Залежність питомої електропровідності від концентрації електроліту

Для розчинів *сильних електролітів* характерною є наявність *максимуму* на кривій залежності $\chi -$ С. Це пов'язано з тим, що при сталих температурі і напрузі електричного поля, електрична провідність зумовлена числом носіїв зарядів, тобто іонів, а також швидкістю їх переміщення. В розбавлених розчинах швидкість руху іонів мало залежить від концентрації, і питома електрична провідність зростає майже прямо пропорційно концентрації. При збільшенні концентрації посилюється міжіонна взаємодія, зростає густина іонної атмосфери, що призводить до зменшення швидкості руху іонів. Цей ефект починає переважати над збільшенням числа іонів, тому при високих концентраціях питома електрична провідність зменшується.

У розчинах *слабких електролітів* концентрація іонів невелика і швидкість руху іонів мало залежить від концентрації, але зі зміною концентрації змінюється ступінь дисоціації електроліту, а отже, і концентрація іонів, від якої залежить величина питомої електричної провідності.

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

Вплив температури на електропровідність. Встановлено, що при збільшенні ***температури*** на кожний градус електропровідність зростає приблизно на 2 %. Важливе значення має вплив в'язкості. Для великих негідратованих органічних іонів виконується ***правило Вальдена-Пісаржевського***:

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

тобто, *для розчинів електролітів добуток в'язкості та еквівалентної електропровідності при нескінченному розбавленні є сталою величиною для даної речовини, яка не залежить від природи розчинника.* Для звичайних іонів правило приблизно виконується в незначному інтервалі температур.

Вплив природи розчинника проявляється через діелектричну проникність та в'язкість розчину: діелектрична проникність (***ε***) впливає на ступінь дисоціації слабких електролітів (***α***). Зростання ***ε*** призводить до зростання ***α*** і, відповідно, електричної провідності розчину.

Сумарний вплив в'язкості ***η*** і ***ε*** на електричну провідність виражається ***рівнянням А. М. Шкодіна***:

$$\lambda_{\infty}\eta^{\frac{1}{\varepsilon}} = const$$

Швидкості руху іонів залежать від ***міжіонної взаємодії***. В електричному полі, в залежності від знаку заряду, іони рухаються вздовж поля або проти нього, внаслідок чого іон і його іонна атмосфера рухаються в різних напрямках. Іони, під час руху, захоплюють також молекули розчинника, все це призводить до того, що обидва потоки спричиняють взаємне гальмування (сила тертя між потоками пропорційна концентрації іонів у розчині), і швидкість руху іонів зменшується. Це явище отримало назву *електрофоретичного* (катафоретичного) ефекту. При переміщенні іону безперервно відбувається руйнування старої іонної атмосфери і утворення нової. Хоча ці процеси відбуваються досить швидко, все ж відновлення сферичної симетрії іонної атмосфери після зсуву центрального іону в нове положення, відбувається із деяким запізненням. Порушення симетрії іонної атмосфери призводить також до додаткового гальмування руху іонів. Цей явище носить назву *релаксаційного ефекту* (ефекту асиметрії, чим більша концентрація іонів, тим більше гальмування).

Для кількісної оцінки впливу концентрації на електричну провідність розчину електроліту використовують величину ***еквівалентної*** електричної провідності, яку було введено Р. Е. Ленцем.

Еквівалентна електропровідність – це електропровідність стовпчика розчину електроліту, що містить 1 г-екв речовини, який знаходиться між електродами на відстані 1 см один від одного:

$$\lambda_v = \frac{1000 \cdot \chi}{C_н} \qquad \text{або} \qquad \lambda_V = 1000 \cdot V \cdot \chi$$

де V = 1/C – розбавлення розчину, тобто це об'єм розчину (л), що містить 1 г-екв речовини; $C_н$ – нормальна концентрація розчину, г-екв/л.

Еквівалентна електропровідність λ_v сильних і слабких електролітів зростає зі збільшенням розбавлення розчину і досягає деякого граничного значення, яке називається *еквівалентною електропровідністю при нескінченному розбавленні,* λ_∞. Явище зростання електропровідності зі зменшенням концентрації спостерігається в розчинах і сильних, і слабких електролітів, але причини цієї закономірності різні.

В розчинах *слабких* електролітів по мірі розбавлення зростає ступінь дисоціації (α) електроліту, а в розчинах сильних електролітів збільшується відстань між іонами, внаслідок чого сили взаємного притягання слабшають і швидкість руху іонів збільшується.

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

$$\ell g\lambda_V = a - \frac{1}{2}\ell gC,$$

а для розчинів сильних електролітів – ***рівнянням Ф. Кольрауша***:

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

де a, b – коефіцієнти, які залежать від природи електроліту і розчинника і не залежать від концентрації розчину.

Дані рівняння виконуються лише для невисоких концентрацій розчинів.

3. Електрична рухливість іонів. Закон незалежності руху іонів (закон Ф. Кольрауша).

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

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

де λ_+ і λ_- – іонні електропровідності або рухливості іонів, [см^2/(Ом · г-екв.)].

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

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

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

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

де F – число Фарадея, 96500 Кулонів:

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_- = F \cdot (v_+ + v_-).$$

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

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_\infty}; \qquad t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_\infty}.$$

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

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

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

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

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

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

$$K_{дис.} = \frac{C \cdot \lambda_V^2}{\lambda_\infty^2 (1 - \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty})} = \frac{C \cdot \lambda_V^2}{\lambda_\infty^2 - \lambda_\infty \cdot \lambda_V}$$ – закон розбавлення Оствальда.

Використовуючи дане рівняння, можна визначити $К_{дис.}$ слабких електролітів. Для цього, величину λ_∞ розраховують, як суму λ_+ і λ_- (довідникові дані), а λ_V визначають експериментально.

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

$$f_V = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty}.$$

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

Вимірюючи електропровідність розчину електроліту, можна визначити багато параметрів – від ступеня дисоціації електроліту до величини висоти стовпа рідини.

5. Кондуктометричні методи аналізу.

Методи дослідження властивостей розчинів електролітів, що засновані на визначенні електричної провідності, називаються ***кондуктометричними*** (кондуктометрією). Найчастіше кондуктометрія використовується для визначення концентрації розчинів електролітів (кондуктометричне титрування), визначення констант дисоціації (або іонної асоціації) електролітів, у фізико-хімічному аналізі.

Розрізняють:

а) *пряму кондуктометрію*, тобто за вимірами електропровідності визначають: α і $К_{дис.}$ електроліту; розчинність і добуток розчинності малорозчинних сполук; вологість зерна, кормів, ґрунту; ступінь мінералізації вод, ґрунтів;

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

При кондуктометичному титруванні будують криві титрування – залежність електричної провідності розчину від об'єму титранту, що додається до

досліджуваного розчину в процесі титрування. Для кондуктометричного титрування використовують реакції різних типів: нейтралізації, осадження, комплексоутворення тощо. При кондуктометричному титруванні точку еквівалентності визначають за зміною електропровідності розчину під час титрування. Це пов'язано з тим, що внаслідок титрування в розчині змінюється кількість іонів та їх природа, тобто, точку еквівалентності визначають за зламом на кривій титрування. Кондуктометричне титрування можна використовувати в разі дослідження забарвлених або каламутних розчинів, коли застосування індикаторів ускладнене або неможливе.

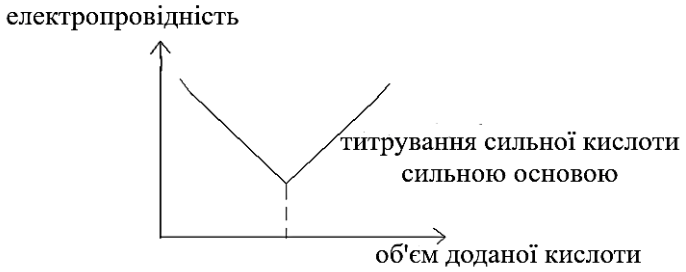


Рис. 13. Крива кондуктометричного титрування

Недоліком методу кондуктометричного титрування є неможливість безпосереднього фіксування точки еквівалентності та необхідність додавати надлишок титранту, тобто визначати точку еквівалентності, як точку перетину прямих, які відображують залежність електропровідності від кількості доданого титранту.

Приклади рішення задач.

Приклад 1. Розрахувати ступінь дисоціації і $K_{дис}$. 0,01н розчину CH_3COOH, еквівалентна електропровідність якого при 18 °С дорівнює 1,47 См · м^2 Кмоль$^{-1}$.

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

Електролітичні рухливості катіону і аніону кислоти знаходимо з довідника:

$CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$

$\lambda_{H^+} = 31{,}5; \quad \lambda_{CH3COO^-} = 3{,}5; \quad \lambda\infty = \lambda_{H^+} + \lambda_{CH3COO^-} = 31{,}5 + 3{,}5 = 35{,}0;$

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

Приклад 2. Рухливість $\lambda_{NH4^+} = 64$ ом$^{-1}$ · см^2, $\lambda_{OH^-} = 174$ Ом$^{-1}$ · см^2.

Визначити питому електропровідність 0,1н розчину амоніаку, якщо відомо, що ступінь дисоціації дорівнює 0,01.

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

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

Приклад 3. Визначити еквівалентну електропровідність і ступінь дисоціації 0,001н розчину KNO_3, якщо питома електропровідність дорівнює $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а рухливість іонів $\lambda_{к+} = 64{,}4$ $Ом^{-1} \cdot см^2$, $\lambda_{NO3-} = 62$ $Ом^{-1} \cdot см^2$.

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

$$\lambda_\infty = \lambda_{K+} + \lambda_{NO3-} = 64{,}4 + 62 = 126{,}4 \qquad \alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty} = \frac{125}{126{,}4} = 0{,}98$$

Прилади для вимірювання опору та електропровідності розчинів електролітів:

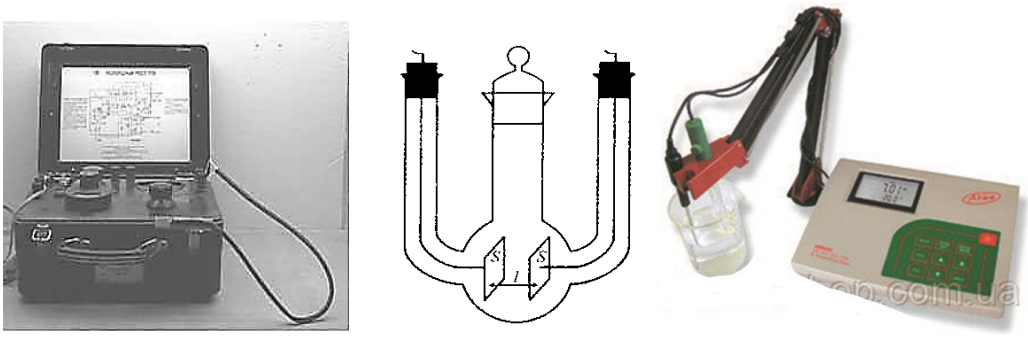


Рис. 14. Реохордний міст Р-38 та судина С. Арреніуса; кондуктометр Adwa AD8000

ЛЕКЦІЯ VII

ТЕМА: ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

Мета: Сформувати уявлення про механізм утворення подвійного електричного шару на межі метал-розчин, його будову; виконувати розрахунки величини електродного потенціалу, аналізувати фактори, які на нього впливають; засвоїти основні типи гальванічних елементів, принцип їх роботи; сформувати уявлення про основні типи електродів та їх призначення.

Навчальні питання:

1. Електрохімія. Виникнення електродного потенціалу. Будова подвійного електричного шару за Г. Гельмгольцем та Г. Гюї.

2. Стандартний електродний потенціал. Електрохімічний ряд напруги металів. Рівняння Нернста-Петерса.
3. Типи гальванічних елементів.
4. Основні типи електродів.

1. Електрохімія. Виникнення електродного потенціалу. Будова подвійного електричного шару за Г. Гельмгольцем та Г. Гюї.

Електрохімія – це наука, що вивчає закономірності взаємних перетворень хімічної й електричної форм енергії. В хімічних реакціях, що відбуваються під дією електричного струму – *електролізі* – електрична енергія перетворюється в хімічну. При роботі гальванічного елементу джерелом електричної енергії є енергія різних хімічних перетворень. В обох випадках всі електрохімічні процеси пов′язані зі зміною стану атомів ті іонів.

Більш сучасним і об’єктивним визначенням електрохімії, як науки, може бути таке: ***Електрохімія*** вивчає взаємне перетворення хімічної й електричної форм енергії, системи в яких ці перетворення відбуваються (в рівновазі та в динаміці), а також усі гетерогенні явища і процеси, рівновага і швидкість яких визначається стрибком потенціалу між суміжними фазами, і які пов’язані з перенесенням зарядів через межі фаз у вигляді окремих актів окислення і відновлення.

При контакті двох гетерогенних фаз виникає межа поділу, яка має енергетичні характеристики, що відрізняються від характеристик обох фаз до їх взаємодії. Наприклад, якщо металеву пластинку занурити в воду чи розчин солі цього металу, частина іонів кристалічної ґратки металу, яка має достатньо високу енергію теплового руху, буде відриватися від поверхні пластинки і переходити в розчин. В подальшому, іони Me^{n+} вступають у взаємодію з молекулами розчинника, які розташовані поблизу металевої пластинки, з утворенням сольватів або гідратів. Одночасно відбувається зворотній процес – руйнування сольватної (гідратної) оболонки іонів, що знаходяться в розчині, і їх включення в кристалічну гратку металу.

Якщо переважає процес розчинення металу, то розчин набуває позитивного заряду, а поверхня металу заряджається негативно. Позитивно заряджені катіони електроліту і вільні електрони металу притягуються один до одного поблизу межі поділу фаз по обидві боки від неї, утворюючи ***подвійний електричний шар*** (Рис. 15). Електричне поле, що виникає внаслідок цього, уповільнює подальше розчинення металу і посилює зворотній процес. Якщо

концентрація іонів металу в розчині достатньо велика, а активність металу порівняно мала, то частина іонів з розчину перейде на поверхню металу.

В подальшому встановлюється динамічна рівновага, яка зумовлена взаємною компенсацією цих процесів, тобто швидкості прямого процесу (розчинення металу) і зворотного (повернення катіонів металу в кристалічну гратку) стають однаковими. Між металом і розчином електроліту встановлюється певна різниця потенціалів, яка називається **електродним потенціалом**. Електродний потенціал, який відповідає стану рівноваги, називається ***рівноважним***.

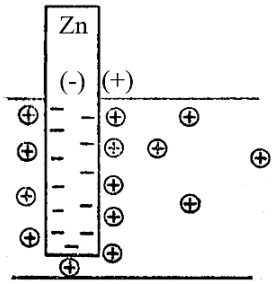


Рис. 15. Схема виникнення подвійного електричного шару

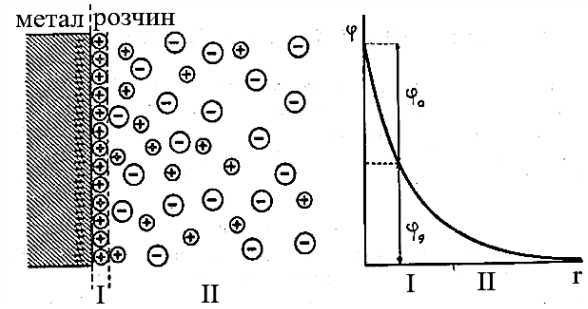


Рис. 16. Будова подвійного електричного шару:
I – шар Гельмгольца (адсорбційний);
II – шар Гюї (дифузійний).

Характер зміни потенціалу в подвійному електричному шарі дозволяє виділити в ньому дві частини: щільну та дифузну. Щільна частина подвійного електричного шару (*шар Г. Гельмгольца, адсорбційний*) утворена іонами, які знаходяться на мінімальній відстані від поверхні поділу фаз; потенціал в цій частині змінюється лінійно. Дифузна частина подвійного електричного шару (*шар Г. Гюї, дифузійний*) утворена іонами, які знаходяться на деякій відстані від поверхні пластинки, внаслідок теплового руху. Зі збільшенням цієї відстані кількість іонів зменшується, а розчин стає нейтральним. Потенціал в цьому шарі змінюється експоненційно (Рис. 16).

Таким чином, рівноважний електродний потенціал складається:

$$E_{рівн.} = E_{адс.} + E_{диф.}$$

Величина електродного потенціалу залежить від:

- хімічної природи металу;
- концентрації іонів металу в розчині;
- температури.

2. Стандартний електродний потенціал. Електрохімічний ряд напруги металів. Рівняння Нернста-Петерса.

Щоб одержати порівняльні дані для різних металів, користуються **стандартними,** або *нормальними* електродними потенціалами, позначаючи їх $\mathbf{E^0}$. Це електродні потенціали, які відповідають концентрації іонів металу (активності) 1 моль/л за температури 25 °С (298К).

Методів вимірювання абсолютних значень стандартних електродних потенціалів не існує, тому визначають відносні електродні потенціали металів, порівнюючи їх з потенціалом стандартного водневого електроду, який умовно прийнятий за нуль **(E^0 = 0В)**.

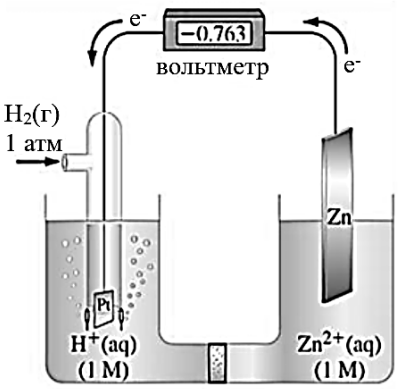


Рис. 17. Вимірювання стандартного електродного потенціалу цинкового електроду

Стандартні потенціали металів, які розташовані в порядку збільшення їх алгебраїчної величини, утворюють ***ряд стандартних електродних потенціалів***:

Li,K,Ba,Ca,Na,Mg,Al//Mn,Ti,Cr,Zn,Fe,Cd,Co,Ni,Sn,Pb//H_2//Hg,Ag,Pt,Au

Ряд стандартних електродних потенціалів дозволяє визначати активність металів в реакціях окиснення-відновлення: чим ближче до початку ряду розташований метал, тим вище відновна здатність його атому і тим нижче окисна здатність іону. Кожен метал даного ряду має змогу витіснити всі розташовані за ним метали з розчинів їх солей. Взаємодіяти з розчинами кислот з виділенням водню здатні ті метали, які розташовані в ряді до водню.

Якщо концентрація електроліту не відповідає вмісту іонів металу 1 моль/л, значення електродного потенціалу (Е) розраховують за рівнянням ***Нернста-Петерса:***

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ell n a_{Me^{n+}}$$

де Е – потенціал металу при даній концентрації іонів Me^{n+};

E^0 – стандартний електродний потенціал металу;

n – кількість електронів, що приймає участь в окисно-відновному процесі.

Якщо підставити в рівняння всі сталі величини (R, T, F) і перевести натуральний логарифм у десятковий, отримаємо рівняння Нернста в такій формі:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \ell g a_{Me^{n+}}$$

3. Типи гальванічних елементів.

Гальванічний елемент (ГЕ) – це пристрій для перетворення хімічної енергії в електричну (хімічне джерело електричного струму). Більшість з них заснована на реакціях витискування одних металів з розчинів їх солей іншими, більш активними металами.

Основні типи гальванічних елементів:

- хімічні (два різних метали, які занурені в розчини власних солей);
- концентраційні (два однакові метали в розчинах однакових солей, але різних концентрацій);

Хімічний гальванічний елемент, наприклад, мідно-цинковий, складається з мідного електроду, зануреного в розчин Купрум(II) сульфату та цинкового електроду, зануреного в розчин Цинку сульфату. Цинкова пластина (більш активний метал, $E^0 = -0{,}76$В) заряджається негативно, а мідна ($E^0 = +0{,}34$В) – позитивно. Якщо їх з'єднати металічним провідником (провідником першого роду), то буде відбуватися проходження струму (спрямований потік електронів) від цинкової пластини до мідної. Це зовнішній ланцюг.

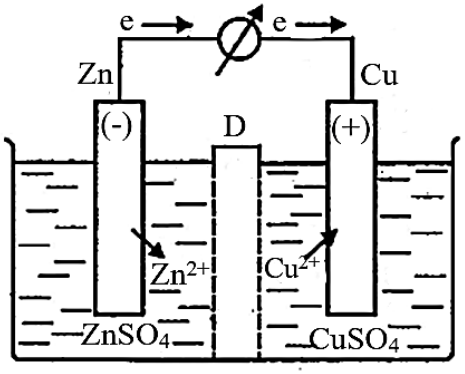


Рис. 18. Схема гальванічного елементу (елементДаніеля–Якобі)

Основні хімічні процеси, які призводять до виникнення струму, протікають у внутрішньому ланцюгу, обмеженому розчинами електроліту (провідниками другого роду). Розглянемо ці процеси.

На аноді: $Zn^0 - 2e^- = Zn^{2+}$ – анодне окислення

На катоді: $Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$ – катодне відновлення.

У підсумку отримаємо рівняння, що знаходиться в основі роботи даного гальванічного елементу:

$Zn^0 + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^0$ у іонному вигляді,

$Zn^0 + CuSO_4 = CuSO_4 + Cu^0$ в молекулярному.

Катод і анод внутрішнього і зовнішнього ланцюга в ГЕ не співпадають. *Катодом* вважають той електрод, який вводить в дану ділянку ланцюга електрони, *анодом* – той електрод, який виводить з цієї ділянки електрони або вводить в нього позитивні іони. Виходячи з цього визначення, *цинкова пластина є анодом* (донор електронів) у зовнішньому ланцюгу і катодом (донором позитивних іонів) у внутрішньому ланцюгу, а *мідна пластина – катодом* (акцептором електронів) у зовнішньому ланцюгу і анодом (донором електронів) у внутрішньому. Необхідно пам'ятати, що більш активний метал у зовнішньому ланцюгу є анодом.

Існує умовний запис гальванічного елементу (електрохімічна схема ГЕ), в якому позначаються електроди і електроліт, а також катод та анод зовнішнього ланцюга. Для мідно-цинкового ГЕ схема має вигляд:

$$(-)\ Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu\ (+)$$

Основною характеристикою гальванічного елементу є **електрорушійна сила** (ЕРС), яка дорівнює різниці всіх потенціалів, що виникають в елементі, і ЕРС завжди позитивна.

При створенні гальванічного елементу, між двома металами, що з'єднані між собою (зовнішній ланцюг), виникає контактна різниця потенціалів $\boldsymbol{E_K}$, яка називається в теорії гальванічних елементів *контактним потенціалом*; $\boldsymbol{E_Д}$ – різниця потенціалів, яка встановлюється на поверхні двох розчинів, що розрізняються за типом розчиненого електроліту або за концентрацією, і називається дифузною різницею потенціалів або просто *дифузним потенціалом*. Дифузні потенціали можуть виникати в біологічних об'єктах: при пошкодженні поверхневого шару клітин порушується вибірковість їх проникності і електроліти дифундують в клітину або з неї залежно від різниці концентрацій. При цьому виникає потенціал пошкодження (дифузійний). Величина його може досягати 30–40 В. Поступово, по завершенні процесу дифузії, потенціал знижується до нуля. Як правило, пошкоджена тканина заряджається негативно стосовно непошкодженої.

Таким чином, електрорушійна сила гальванічного ланцюга дорівнює:

$$\boldsymbol{ЕРС = E_{катоду} - E_{аноду} - E_K - E_Д}$$

Величина контактного потенціалу достатньо мала і її не враховують при розрахунку ЕРС, а для усунення дифузного потенціалу, електроди занурюють в окремі судини, які з'єднують сольовим містком.

Таким чином, ЕРС гальванічного елемента дорівнює різниці потенціалів катоду та аноду, тобто:

$$ЕРС = E_{катоду} - E_{аноду}$$

Так, ЕРС мідно-цинкового елементу, в якому дані метали занурені в розчини їх солей, концентрація яких 1 моль/л, дорівнює різниці стандартних потенціалів Купруму і Цинку.

Тобто, ЕРС = $E^0_{Cu2+/Cu0} - E^0_{Zn2+/Zn0} = +0,34 – (-0,76) = 1,1$ В.

Для характеристики гальванічних елементів необхідно:

- Визначити катод і анод, вказати напрямок електричного струму.
- Розрахувати значення потенціалів обох електродів.
- Записати схему гальванічного елемента.
- Розрахувати ЕРС гальванічного елементу.

Існує залежність між ЕРС гальванічного елементу і зміною вільної енергії Гіббса (G):

$$G = -n F E$$

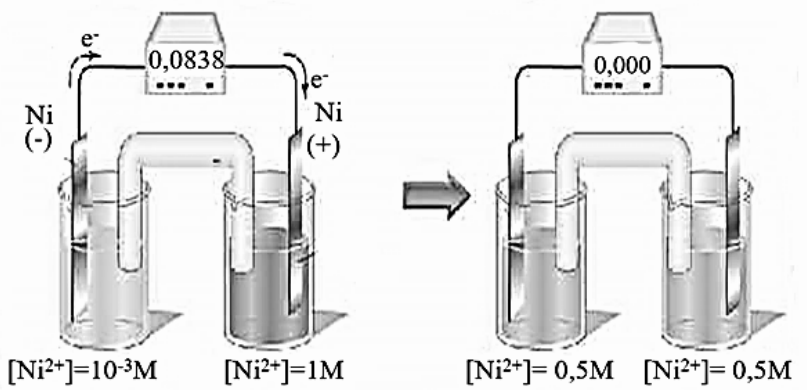
де n – число електронів, які віддає відновник і приймає окисник;

F = 96500 Кл/г-екв,

F – стала Фарадея, тобто кількість електрики, необхідної для виділення 1 г-екв речовини.

Величина G^0 вказує напрямок окисно-відновної реакції в ГЕ. Вона може протікати самостійно в обраному напрямку, якщо $G^0 < 0$.

Концентраційний гальванічний елемент – прикладом може бути елемент з двох цинкових електродів, які занурено в розчини $NiSO_4$ 1М та 0,001М.



Анодом такого ланцюга буде електрод в розчині меншої концентрації (0,001М), катодом – в розчині більшої концентрації – 1М.

Схема ГЕ: (-)Zn /$ZnSO_4$ // $ZnSO_4$ /Zn (+)

0,001М 1М

ЕРС концентраційного ГЕ знаходять як різницю потенціалів катоду і аноду, величину кожного з них розраховують за рівнянням Нернста-Петерса. Отже, отримаємо:

$$EPC = \frac{0{,}059}{n} \ell g \frac{a_{окис.}}{a_{відн.}} \qquad EPC = \frac{0{,}059}{n} \ell g \frac{1}{0{,}001}$$

Концентраційний ГЕ буде працювати, доки концентрації обох розчинів не стануть однаковими, тобто, ЕРС = 0 В.

4. Основні типи електродів.

Окисно-відновні процеси й електродні потенціали, що пов′язані з ними, відіграють важливу роль в фізіології рослин, родючості ґрунтів і т. ін.

Ґрунти представляють собою окисно-відновні системи, оскільки містять іони різної валентності та органічні речовини до складу яких входять елементи, що мають різні ступені окислення. Встановлено, що нормальне зростання рослин відбувається при окисно-відновному потенціалі ґрунтів в межах 200–700 мВ. Вимірюють окисно-відновний потенціал ґрунту, занурюючи в ґрунтовий розчин платиновий електрод, що з′єднаний в гальванічний ланцюг з іншим електродом порівняння, наприклад з каломельним або хлорсрібним.

На практиці, для визначення електродного потенціалу або концентрації іонів у розчині використовують електроди з відомою величиною електродного потенціалу.

Розрізняють електроди:

- індикаторні (вимірювальні) електроди – електроди, які призначені для визначення активності потенціал визначальних іонів у розчині;
- електроди порівняння (допоміжні) – електроди, які характеризуються незмінним електродним потенціалом, і відносно яких визначають потенціал індикаторних електродів.

Електроди I роду – це метал, який занурений в розчин, що містить іони даного металу, наприклад, мідний електрод, Cu^{2+}/Cu.

На електроді відбувається реакція: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$.

Електродний потенціал визначається концентрацією іонів одного виду і його розраховують за рівнянням:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ell n a_{Cu\,2+}$$

Величина електродного потенціалу не залежить від активності аніонів у розчині. Вважають, що електрод обернений відносно катіону.

До електродів I роду належать:

а) *амальгамний електрод* (замість чистого металу використовують розчин даного металу у ртуті (амальгама), даний електрод контактує з розчином, що містить іони цього металу: Cd^{2+}/Cd, Hg.

На електроді відбувається реакція:

$$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd\ (Hg).$$

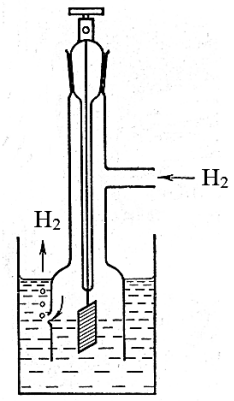
Потенціал даного електроду залежить не тільки від активності іонів Cd^{2+} у розчині, але і від активності Cd в амальгамі:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ell n\frac{a_{Cd\,2+}}{a_{Cd\,(Hg)}}$$

б) *газові електроди* – водневий, хлорний.

Водневий електрод: H^+/H_2, Pt.

Водневий електрод – це платинова пластинка, яка вкрита платиновою черню – дрібнодисперсним порошком цього металу, нанесеним електролітичним способом. Така пластинка частково занурена в розчин, через який пропускають газоподібний водень. Пластина не обмінює своїх іонів, вона лише є матеріалом, який утримує водень внаслідок адсорбції. Таким чином, утворюється електрод, оборотний відносно іонів гідрогену.



На електроді відбувається реакція:

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ і потенціал електроду визначають за рівнянням:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ell n\frac{a_{H+}}{a_{H_2}}$$

Оскільки $E^0_{2H^+/H_2}$ = 0В, вважаючи, що активність газу дорівнює його тиску, отримаємо рівняння: $E = \frac{RT}{F}(\ell n a_{H+} - \frac{1}{2}\ell n P_{H_2})$, якщо P_{H2} = 1атм, то $E = \frac{RT}{F}\ell n a_{H^+}$.

Хлорний електрод: Cl^-/Cl_2, Pt.

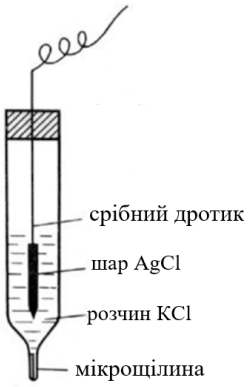
На електроді відбувається реакція:

½ $Cl_2 + e \rightarrow Cl^-$, оскільки P_{Cl2} = 1 атм, електродний потенціал дорівнює:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ell n\frac{\sqrt{P_{Cl_2}}}{a_{Cl^-}} = E^0 - \frac{RT}{F}\ell n a_{Cl^-}$$

Електроди ІІ роду – це метал, який вкрито шаром важкорозчинної сполуки цього металу, і який занурений в розчин солі, що має аніон, спільний з аніоном важкорозчинної солі металу.

а) хлорсрібний електрод: Ag/Ag^+, AgCl, KCl.



Хлорсрібний електрод – це срібний дротик, який вкрито тонким шаром AgCl і занурено у насичений розчин KCl.

Електрод має електролітичний контакт з досліджуваним розчином через азбестовий капіляр. E^0 хлорсрібного електроду дорівнює 0,2224 В при температурі 25 °С.

На електроді відбувається реакція: $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ (відновлення іонів Ag^+):

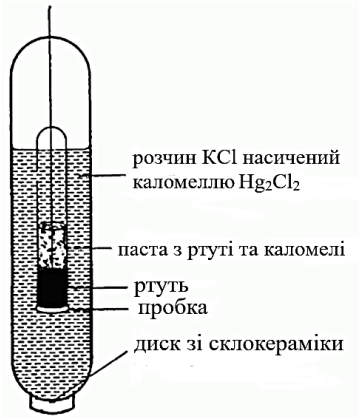
$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ell n a_{Ag^+}$$

яка пов′язана з реакцією $AgCl \rightarrow Ag^+ + Cl^-$ і тому потенціал електроду можна розрахувати на основі сумарної реакції: $AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$.

$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ell n \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} \cdot a_{Cl-}}$, оскільки активності чистих речовин незмінні, отримуємо рівняння: $E = E^0 - \frac{RT}{F}\ell n a_{Cl-}$.

б) ***каломельний електрод***: (Pt)Hg/Hg_2Cl_2, KCl – складається з ртуті, яка вкрита каломелю (Hg_2Cl_2) і занурена в насичений розчин KCl, в ртуть також занурюють платівку з платини, яку з′єднують з клемою.

На електроді відбуваються реакції:



$Hg^+ + e \rightarrow Hg$ $\qquad E = E^0 + \frac{RT}{F}\ell n a_{Hg+}$

$1/2Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg^+ + Cl^-$.

Сумарний процес можна представити рівнянням:

$1/2Hg_2Cl_2 + e \rightarrow Hg + Cl^-$ і електродний потенціал можна визначати за рівнянням:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ell n \frac{\sqrt{a_{Hg2Cl2}}}{a_{Hg} \cdot a_{Cl-}} = E^0 - \frac{RT}{F}\ell n a_{Cl-}$$

E^0 каломельного електроду становить 0,2678 В.

Електроди II роду характеризуються незмінним електродним потенціалом і тому, поряд з водневим, часто використовуються, як електроди порівняння.

Наприклад: Для визначення концентрації іонів H^+ в розчині складають каломельно-водневий гальванічний елемент, в якому водневий електрод є індикаторним, а каломельний – електродом порівняння.

Оскільки, $E^0_{(калом.)} > E^0_{(водн.)}$, то каломельний електрод – катод, а водневий електрод – анод.

Схема гальванічного ланцюга:

(-) H^+/H_2, Pt // KCl, Hg_2Cl_2 /Hg (+).

Електрорушійна сила (ЕРС): $E_{катоду} - E_{аноду}$.

$$ЕРС = E_{(калом.)} - E_{(водн.)} = 0{,}2678 - E_{(водн.)};\ E_{(водн.)} = \frac{RT}{F}\ell n a_{Hg^+}.$$

Вимірявши ЕРС, можна знайти pH досліджуємого розчину, якщо відомий потенціал каломельного електроду: ЕРС = 0,2678 – $2 \cdot 10^{-4}$ T.

$$EPC = 0{,}2678 - 2\cdot 10^{-4}\cdot T\cdot \ell n a_{H+} = 0{,}2678 + 2\cdot 10^{-4}\cdot T\cdot pH,$$

$$pH = \frac{EPC - E_{кал.}}{2\cdot 10^{-4}\cdot T}.$$

Електроди ІІІ роду (окисно-відновні) – це інертний метал, який знаходиться у розчині окисника та відновника. Метал переносить електрони від окисника до відновника, що знаходяться в одному розчині. Наприклад: платівка з платини, занурена в розчин, який містить іони феруму різної валентності ($FeCl_2$ та $FeCl_3$). Платівка набуває певного потенціалу внаслідок того, що іони феруму перетворюються один в один, при цьому віддають платівці зайві електрони або набувають від неї недостаючі.

На електроді відбувається реакція: $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$.

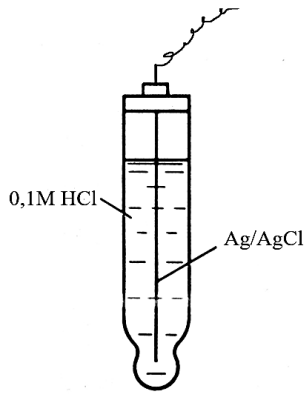
Електродний потенціал визначають за рівнянням:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ell n\frac{a_{Fe3+}}{a_{Fe2+}}.$$

Прикладом електроду ІІІ роду може бути ***хінгідронний електрод***, який застосовують для визначення pH розчинів. Хінгідронний електрод представляє собою платівку з платини, яка занурена в розчин хінгідрону. Хінгідрон – це еквімолекулярна суміш хінону ($C_6H_4O_2$) та гідрохінону ($C_6H_4(OH)_2$).

Гідрохінон у розчині дисоціює, як слабка кислота:

$$C_6H_4(OH)_2 \leftrightarrow C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+$$



Хінон і іони $C_6H_4O_2^{2-}$ наближаючись до поверхні металу можуть перетворюватись один в один: $C_6H_4O_2 + 2\bar{e} = C_6H_4O_2^{2-}$.

Сумарну реакцію можна представити:

$C_6H_4O_2 + 2\bar{e} + 2H^+ = C_6H_4(OH)_2$, тому величину електродного потенціалу визначають за рівнянням:

$$E = E^0_{x/гх} + \frac{RT}{2F} \cdot \ell n \frac{a_x \cdot a^2_{H+}}{a_{гх.}} = E^0_{x/г} + \frac{RT}{F} \cdot \ell n a_{H+}$$

(для насиченого розчину хінгідрону можна вважати $a_{гх.} = a_{х.}$), $E^0_{x/г} = 0{,}7044$ В.

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

Для визначення pH в діапазоні 1–14 найбільш придатним вважають *скляний електрод*. Він являє собою скляну трубку, що закінчується кулькою зі спеціального струмопровідного скла з товщиною стінки 0,06–0,1 мм. Часто використовують скло, що складається на 72 % з SiO_2, 8 % CaO, 20 % Na_2O.

Внутрішнім розчином є 0,1М HCl, у який занурено срібний дротик, що вкритий тонким шаром важкорозчинної солі AgCl. Робота скляного електроду пояснюється положенням іонообмінної теорії Б. П. Нікольського.

Відповідно до цієї теорії, після занурення електроду в досліджуваний розчин між поверхневим шаром скла і рідиною відбувається обмін іонами. Скло віддає іони Na^+ в розчин і одержує взамін іони H^+. Встановлюється динамічна рівновага, яка залежить від концентрації цих іонів у поверхневому шарі скла та розчині. Важливим є те, що на величину потенціалу не впливають окисники або відновники, солі та інші сполуки, які можуть бути у розчині. Отже, на поверхні скляної мембрани виникає стрибок потенціалу, величина якого залежить від різниці концентрацій (активності) іонів H_3O^+ у внутрішньому і зовнішньому розчинах.

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

$$E_{2H^+/H_2} = 0{,}059 \ell g a_{H_3O^+}, \; E_{2H^+/H_2} = -0{,}059\, pH .$$

Приклади рішення задач:

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

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

$$pH = -\frac{E_{2H^{+}/H_2}}{0{,}059} = \frac{0{,}082}{0{,}059} = 1{,}39$$

Відповідно, $-\ell g a_{H^+} = 1{,}39$; $\ell g a_{H^+} = -1{,}39 = 2{,}61$; $a_{H^+} = 0{,}041$ моль/л.

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

Приклад 2. Знайти pH розчину, в якому потенціал хінгідронного електроду дорівнює 0,4 В. Стандартний потенціал хінгідронного електроду дорівнює $E^0_{x/г} = 0{,}7044B$.

Потенціал хінгідронного електроду визначаємо за рівнянням:

$$E = E^0_{x/г} + \frac{RT}{F} \cdot \ell n a_{H+}$$

Підставляючи дані задачі, сталі величини і переходячи від натурального логарифму до десяткового, отримаємо:

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

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

Відповідь: pH розчину дорівнює 5,16.

Приклад 3. Визначити pH і розрахувати концентрацію іонів гідрогену, якщо гальванічний елемент складається з індикаторного водневого електроду і каломельного електроду порівняння за температури 18 °С, ЕРС елементу становить 0,509 В, потенціал каломельного електроду $E_{кал.}$ дорівнює 0,2503 В.

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

$$E_{2H^+/H_2} = 0{,}2503 - 0{,}509 = -0{,}2587;$$

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

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

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

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

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

На аноді (–): процес окиснення $H_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2H^+$.

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

ЕРС = $E_{катода} - E_{анода}$ = 0,8 – 0 = 0,8 В.

Відповідь: ЕРС даного елементу дорівнює 0,8 В.

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

Електрони по зовнішньому ланцюгу гальванічного елемента завжди рухаються від аноду до катоду, отже, свинцевий електрод є анодом, а водневий – катодом. Про це свідчать і величини стандартних електродних потенціалів:

$$E^0{}_{Pb^{2+}/Pb} = -0{,}13B\,;\; E^0{}_{2H^+/H_2} = 0B\,.$$

На катоді (+): процес відновлення $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$.

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

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

Потенціал свинцевого електроду знаходимо з рівняння:

ЕРС = $E_{2H^+/H_2} - E_{Pb^{2+}/Pb}$; 0,126 = 0 – $E_{Pb^{2+}/Pb}$; $E_{Pb^{2+}/Pb}$ = -0,126 В.

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

ЛЕКЦІЯ VIII

ТЕМА: ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА. СОРБЦІЯ

Мета: Сформувати уявлення про види сорбційних процесів; основні рівняння та закони, які кількісно описують процеси адсорбції на межах різних фаз; засвоїти основні величини, що характеризують процеси адсорбції з розчинів; розраховувати величину адсорбції; будувати ізотерму адсорбції.

Навчальні питання:

1. Поверхневі процеси. Поверхневий натяг або питома поверхнева енергія.
2. Сорбція. Види сорбційних процесів. Типи адсорбції.
3. Адсорбція на межі рідина – газ. Рівняння Д. Гіббса.
4. Адсорбція на межі тверде тіло – рідина, тверде тіло – газ. Ізотерма адсорбції. Рівняння І. Ленгмюра. Рівняння Фрейндліха-Бедеккера.
5. Молекулярна та іонна адсорбція із розчинів. Види іонної адсорбції. Рівняння Нікольського.
6. Природні сорбенти.

1. Поверхневі процеси. Поверхневий натяг або питома поверхнева енергія.

Процеси, що відбуваються на міжфазній поверхні, називаються ***поверхневими.*** Поверхневі явища (адсорбція, змочування, розтікання однієї рідини по поверхні інший і т. ін.) залежать від природи речовин і величини поверхні між ними. В середині чистої речовини в твердому, рідкому або газоподібному стані, молекули знаходяться в полі дії міжмолекулярних сил, які є рівнозначними в усіх напрямках. На міжфазній поверхні ці сили декомпенсовані за рахунок того, що молекули речовини неоднаково притягуються іншими молекулами, які знаходяться по різні сторони від поверхні розділу. Тому, поверхневі молекули знаходяться під дією рівнодіючої цих сил, що прагне втягти їх в середину речовини і максимально зменшити площу поверхні.

Для створення нової поверхні необхідно витратити роботу проти сил молекулярного притягання. Робота, яка витрачена на створення 1 м^2 поверхні поділу фаз або еквівалентна їй вільна енергія, що відповідає 1 м^2 поверхні, називається *питомою поверхневою енергією* або *поверхневим натягом* σ (сигма, Дж/м^2). Поверхневий натяг σ залежить від природи речовини й природи фази, що знаходиться на межі з нею, будови молекул і їх полярності, температури і т. ін., і є мірою інтенсивності сил взаємодії між молекулами даної речовини. Вцілому енергію поверхні (або вільної поверхневої енергії) можна виразити добутком величин поверхневого натягу σ, як фактора інтенсивності, і величини площі поверхні S, як фактора ємності: $\mathbf{E = \sigma \cdot S}$.

Відповідно до другого закону термодинаміки, в системах з надлишковою вільною енергією, можуть самочинно протікати процеси, що сприяють зниженню запасу енергії. Оскільки поверхнева енергія виражається добутком двох величин σ і S, зменшення її може відбуватися як за рахунок зменшення величини питомої поверхневої енергії σ, так і за рахунок зменшення величини поверхні дисперсної фази S. Зокрема, зменшення сумарної поверхні дисперсних частин призводить до самозбільшення частин. Злиття дрібних частин в більш великі обумовлює, наприклад, появу роси, дощу, нестійкість емульсій, колоїдних розчинів і т. ін. Для систем з високим значенням вільної поверхневої енергії характерним є процес нагромадження сторонніх частинок на поверхні розділу фаз, що супроводжується, звичайно, виділенням тепла.

2. Сорбція. Види сорбційних процесів. Типи адсорбції.

Процес поглинання будь-якою речовиною інших речовин називається ***сорбцією.***

В залежності від механізму сорбції розрізняють такі види сорбційних процесів:

- *адсорбція*, якщо процес поглинання відбувається тільки на поверхні поділу фаз. Під адсорбцією слід розуміти будь-яку самочинну зміну концентрації речовини на межі поділу двох фаз за рахунок поглинання речовини з навколишнього середовища. Речовина, яка поглинає іншу, називається *адсорбентом*, а яку поглинає адсорбент – називається *адсорбтивом*;
- *абсорбція*, якщо адсорбтив дифундує всередину адсорбенту і розподіляється по всьому об'єму сорбенту. Прикладом абсорбції може служити поглинання водню платиною або паладієм. При звичайній температурі 1 об'ємна частина паладію може розчинити 700 об’ємних частин водню.
- *хемосорбція* – це процес поглинання, який супроводжується хімічною взаємодією адсорбенту й адсорбтиву;
- *капілярна конденсація* – скраплення парів сорбенту в порах сорбтиву.

Серед всіх сорбційних процесів, саме адсорбція надзвичайно поширена і є основою багатьох процесів у природі. В ґрунтах (багатофазних гетерогенних системах), адсорбція обумовлює, наприклад, поглинальну здатність ґрунту щодо розчинених речовин із природних вод. З кінетичної точки зору адсорбція є оберненим процесом, тобто одночасно з адсорбцією відбувається процес десорбції, коли адсорбовані частинки, внаслідок кінетичного руху, видаляються з поверхні адсорбенту.

Типи адсорбції. Розрізняють:

- фізичну адсорбцію;
- хімічну адсорбцію.

Непрямим критерієм визначення типу адсорбції є величина *теплоти адсорбції.* Теплота адсорбції Q – теплота, що виділяється в процесі адсорбції в перерахунку на 1 моль адсорбату. Якщо Q < 30–40 кДж/моль – фізична адсорбція, при Q > 40 кДж/моль – хемосорбція. Концентрування речовини в поверхневому шарі відбувається самочинно. Процес сорбції характеризується негативним значенням $\Delta G_{адс.}$, при цьому величини $\Delta H_{адс}$ та $\Delta S_{адс}$ при фізичній адсорбції завжди негативні, а при хемосорбції можуть бути позитивними.

Адсорбція може відбуватися на поверхні поділу таких фаз:

- газ – рідина;
- газ – тверде тіло;

- рідина – тверде тіло;
- рідина – рідина;
- тверде тіло – тверде тіло.

Адсорбцію позначають буквою ***Г*** і вимірюють у моль/м^2 або моль/г. У молях вимірюють кількість адсорбата, а в м^2 (г) площу (масу) адсорбенту.

Величина адсорбції залежить від природи компонентів (адсорбенту й адсорбату), концентрації адсорбату і величини поверхневого натягу, який з підвищенням температури зменшується.

Якщо процес адсорбції відбувається на межі поділу фаз *рідина – газ*, то при підвищенні температури в критичній точці міжфазна поверхня зникає і поверхневий натяг дорівнює нулю.

Якщо процес адсорбції відбувається на межі поділу фаз *рідина – рідина,* то чим менше σ на межі двох рідин, тим вища їх взаємна розчинність.

Якщо для чистих індивідуальних речовин величина σ має певне значення, то для розчинів σ залежить не тільки від природи рідини-розчинника, іншого середовища, що знаходиться на межі, температури, а й від природи і концентрації розчиненої речовини. Для ряду систем величини поверхневого натягу розраховані при різних температурах і наведені в довідниках.

3. Адсорбція на межі рідина – газ. Рівняння Д. Гіббса.

У 1876 році Д. Гіббс встановив, що розподіл молекул розчиненої речовини в розчині відбувається таким чином, щоб величина поверхневого натягу (σ) максимально зменшувалася. Д. Гіббс, застосувавши термодинамічний підхід до поверхневих явищ, запропонував рівняння, що зв'язує величину адсорбції з концентрацією розчину і поверхневим натягом. Дане рівняння отримало назву ***адсорбційного рівняння Д. Гіббса.*** Воно дозволяє визначати величину адсорбції на межі поділу фаз рідина – газ і справедливе лише для істинних розчинів (без урахування механізму):

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

де Г – кількість кмоль адсорбованої речовини, що приходиться на 1 м^2 поверхні;

R – універсальна газова стала, 8,31 кДж/кмоль· град;

Т – абсолютна температура;

С – рівноважна концентрація речовини в розчині, кмоль/м^3.

В рівнянні Д. Гіббса, співвідношення $d\sigma/dC$ називається *поверхневою активністю речовини* – це кількісна міра здатності поверхнево-активних речовин зменшувати σ на межі поділу фаз.

Для наближених розрахунків:

$\frac{d\sigma}{dC} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ можна замінити $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{(C_2 - C_1)}$, тоді $\Gamma = -\frac{C_2}{RT} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1}$.

Рівняння Д. Гіббса є математичним обґрунтуванням загального правила: речовина, яка зменшує поверхневий натяг, концентрується в поверхневому шарі. Таким чином, *адсорбція (поверхневий надлишок)* – це самочинний процес зміни концентрації компонентів у поверхневому шарі в порівнянні з їх концентрацією в об'ємі фази, який залежить від величини поверхневого натягу цих речовин.

За здатністю змінювати поверхневий натяг розчинника всі речовини поділяють на:

- поверхнево-активні (ПАР);
- поверхнево-неактивні (ПНР).

Поверхнево-активні (ПАР) – це речовини, які адсорбуються на поверхні поділу фаз і зменшують поверхневий натяг розчинника. ПАР, адсорбуючись у поверхневому шарі, створюють значну різницю концентрацій dC, внаслідок чого зменшується величина $d\sigma$, тобто $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, що зумовлює величину $\Gamma > 0$ – має місце *позитивна* адсорбція. ПАР є сполуками, молекули яких одночасно містять полярну функціональну групу (-OH, $-NH_2$, -COOH, $-SO_3H$, -CN) і неполярний вуглеводневий ланцюг (органічні спирти, аміни, кислоти, миючі засоби і т. ін.). Оскільки ПАР – це, переважно, органічні сполуки, встановлено закономірність зміни їх властивостей від кількості $-CH_2$ груп у радикалі, а також від природи і вмісту полярних груп – ***правило Дюкло-Траубе***: *поверхнева активність у гомологічному ряді жирних кислот, спиртів, амінів та ін. на межі розчин-повітря зростає в 3,2 рази зі збільшенням вуглеводневого ланцюга на кожну $-CH_2$ групу.* Дане правило відноситься до полярних розчинників або для водних розчинів ПАР невеликих концентрацій: чим довший вуглеводневий радикал, тим більше молекул ПАР потрапляє до поверхні і тим сильніше знижується поверхневий натяг.

Якщо розчинник неполярний, то правило Дюкло-Траубе стає протилежним: зі збільшенням довжини ланцюга розчинність ПАР у неполярних розчинниках зростає і речовина прагне перейти з поверхневого шару в об'єм розчину. В результаті відбувається зниження поверхневої активності зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга.

Поверхнево-неактивні (ПНР) – це речовини, які при введенні їх в розчин збільшують поверхневий натяг розчинника, оскільки їх концентрація в поверхневому шарі менше, ніж всередині об'єму розчину; $d\sigma$ збільшується,

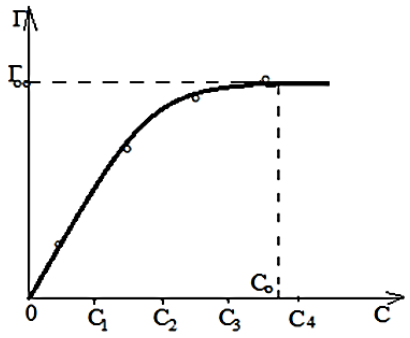
$\frac{d\sigma}{dC} > 0$, Г < 0, тобто, адсорбція негативна. Поверхнево-неактивними речовинами є мінеральні солі, кислоти, основи.

Таким чином, $\frac{d\sigma}{dC}$ є кількісною мірою здатності ПАР змінювати σ на межі поділу фаз, а рівняння Д. Гіббса є математичним обґрунтуванням загального правила: *речовина, яка зменшує поверхневий натяг концентрується в поверхневому шарі.*

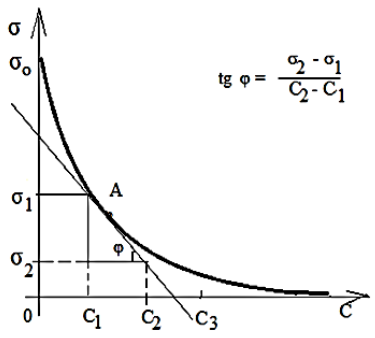
Графічна залежність адсорбції в поверхневому шарі рідини від концентрації в розчині, називається *ізотермою адсорбції*. Аналіз ізотерми дозволяє зробити висновок, що зі збільшенням концентрації розчину величина адсорбції зростає і досягає свого максимального значення Γ_∞, тобто такого стану, в якому весь поверхневий шар зайнятий молекулами ПАР, які витіснили молекули розчинника, і при подальшому збільшенні концентрації величина адсорбції вже не змінюється.

Для визначення Г, можна побудувати *ізотерму поверхневого натягу* і визначивши $tg\varphi$, розрахувати Г за формулою:

$$\Gamma = -\frac{C_A}{RT} \cdot tg\varphi$$



Ізотерма адсорбції



Ізотерма поверхневого натягу

4. Адсорбція на межі тверде тіло – рідина і тверде тіло – газ. Ізотерма адсорбції. Рівняння І. Ленгмюра. Рівняння Фрейндліха-Бедеккера.

Теорію мономолекулярної адсорбції запропонував І. Ленгмюр:

1. Адсорбція має локалізований характер, тобто, молекули адсорбату (речовини) не можуть рухатися по поверхні, оскільки зв'язані з молекулами адсорбенту силами фізичної природи.

2. Адсорбція молекул речовини відбувається лише на активних (адсорбційних) центрах. Такими центрами можуть бути дефекти кристалічної ґратки. Кожен центр адсорбції адсорбує лише одну молекулу речовини, тому на поверхні адсорбенту утворюється мономолекулярний шар адсорбату.

3. Встановлення адсорбційної рівноваги – це результат притягання молекул адсорбату до адсорбенту за рахунок теплового руху молекул. Коли швидкості процесів адсорбції та десорбції зрівняються, в системі встановиться динамічна рівновага.

І. Ленгмюр одержав рівняння молекулярної адсорбції рідини або газу на твердій поверхні при сталій температурі саме з механізму адсорбції:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{C}{K + C}$$ – **ізотерма адсорбції І. Ленгмюра**,

де Г і Γ_∞ – кількість моль адсорбованої речовини на одиницю маси або одиницю поверхні адсорбенту (Г – в момент адсорбційної рівноваги, Γ_∞ – максимально можлива);

С – молярна концентрація адсорбованої речовини в стані адсорбційної рівноваги;

К – константа адсорбції.

Для встановлення фізичного змісту *константи адсорбції* К припускають, що величина адсорбції $\Gamma = 1/2\Gamma_\infty$. Враховуючи це, можна записати:

$1/2\Gamma_\infty = \frac{\Gamma_\infty \cdot C}{K + C}$; $K + C = 2C$; $K = C$, тобто константа К – це така концентрація адсорбтиву, при якій адсорбція Γ дорівнює половині Γ_∞.

Якщо концентрація адсорбтиву незначна, С << К, рівняння І. Ленгмюра спрощується до $\Gamma = \frac{\Gamma_\infty}{K} \cdot C$, тобто величина адсорбції Γ прямо пропорційна рівноважній концентрації С.

Якщо концентрація адсорбтиву С >> К, то $\Gamma = \frac{\Gamma_\infty \cdot C}{C} = \Gamma_\infty$.

В середніх межах концентрації адсорбтиву залежність адсорбції від концентрації речовини описується емпіричним ***рівнянням Фрейндліха-Бедеккера.*** Для виведення рівняння ізотерми було зроблено припущення, що кількість адсорбованої твердої речовини, що припадає на 1 г адсорбенту, пропорційна рівноважній концентрації. Чим більша концентрація розчиненої речовини, тим більша кількість речовини адсорбується на поверхні адсорбенту, але залежність має експоненційний характер:

$$\Gamma = K \cdot C^{\frac{1}{n}},$$

де Γ – кількість моль речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту;

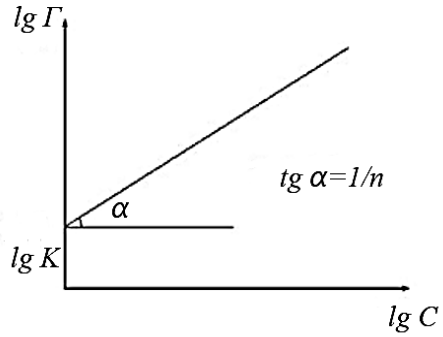
C – рівноважна концентрація адсорбтиву;

K і $1/n$ – емпіричні константи.

Емпіричне рівняння Фрейндліха-Бедеккера використовується для розрахунку величини адсорбції на межі поділу фаз тверде тіло – газ або тверде тіло – рідина. Константи K *і* $1/n$ залежать від природи адсорбенту і адсорбату. Для окремих процесів адсорбції їх знаходять, виходячи з дослідних даних, графічним шляхом. Для цього рівняння логарифмують, що дозволяє побудувати лінійну залежність $\ell g\Gamma$ від ℓgC:

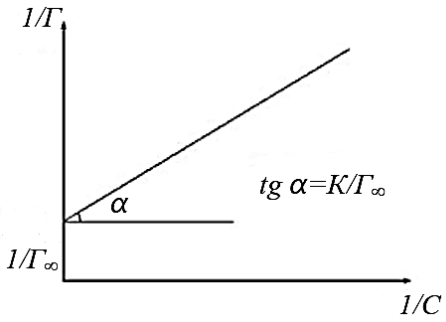
$$\ell g\Gamma = \ell gK + \frac{1}{n}\ell gC.$$

По вісі ординат відкладають значення $\ell g\Gamma$, по вісі абсцис – значення ℓgC. Відрізок, що відтинається прямою на вісі ординат дає значення ℓgK, а тангенс кута нахилу прямої до вісі абсцис – значення $1/n$. Якщо величини K та $1/n$ знайдено, можна за рівнянням Фрейндліха–Бедеккера розрахувати кількість адсорбованої речовини для будь-яких концентрацій розчину.



Також, графічним шляхом можна знайти константи Γ_∞ та К, що входять до рівняння І. Ленгмюра: $\Gamma = \Gamma_\infty \frac{C}{K + C}$.

Для цього необхідно зробити такі перетворення: $\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{K}{\Gamma_\infty} \cdot \frac{1}{C}$ і побудувати графік у координатах 1/Г від 1/С.



Відрізок, що відтинається прямою на вісі ординат, дорівнює $\frac{1}{\Gamma_\infty}$, а тангенс кута нахилу (φ) прямої до вісі абсцис дорівнює $\frac{K}{\Gamma_\infty}$. Якщо відома Γ_∞, можна обчислити константу К.

Рівняння Д. Гіббса і І. Ленгмюра відображують найбільш загальні закономірності і стосуються всіх меж поділу фаз.

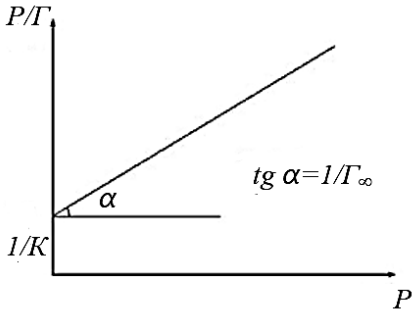
Адсорбція на межі тверде тіло – газ. І. Ленгмюр описав процес мономолекулярної адсорбції газів на поверхні твердого тіла при Т = *const* виходячи з припущення, що всі адсорбційні центри енергетично однорідні і рівномірно розподілені по поверхні.

Рівняння ***ізотерми адсорбції І. Ленгмюра*** має вигляд:

$$\frac{P}{\Gamma} = \frac{1}{K \cdot \Gamma_\infty} + \frac{P}{\Gamma_\infty},$$

де Р – тиск газу в стані рівноваги;

К і Γ_∞ – емпіричні константи, які визначають графічно.



Для визначення констант будують графічну залежність Р/Г від Р:

За отриманою прямою знаходять константи: відрізок, що відтинається на вісі ординат, дорівнює $\frac{1}{K}$, а тангенс кута нахилу (φ) прямої до вісі абсцис дорівнює $\frac{1}{\Gamma_\infty}$.

Виходячи з величини максимально можливої адсорбції Γ_∞, можна також розрахувати площу, що приходиться на одну адсорбовану молекулу в поверхневому шарі (якщо адсорбований шар мономолекулярний), а також товщину адсорбційного шару (L):

$$S_0 = \frac{1см^2}{\Gamma_\infty \cdot N_0} \qquad L = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{d}$$

де N_0 – число Авогадро ($6{,}02 \cdot 10^{23}$) молекул;

S_0 – площа поперечного перерізу молекули;

М – молярна маси речовини;

d – густина речовини.

5. Молекулярна та іонна адсорбція із розчинів. Види іонної адсорбції. Рівняння Нікольського.

Розрізняють:

- *молекулярну адсорбцію*, при якій адсорбент поглинає молекули адсорбтиву;
- *іонну адсорбцію*, при якій адсорбент поглинає іони адсорбтиву.

Ґрунтам властива молекулярна й іонна адсорбція. Іонна адсорбція має місце при адсорбції з розчинів електролітів.

Розрізняють два види *іонної адсорбції*:

- обмінна;
- специфічна.

При обмінній адсорбції процес поглинання адсорбентом іонів одного знака супроводжується виходом з адсорбенту в розчин іонів того ж знаку, тобто між адсорбентом і розчином відбувається обмін аніонами або катіонами. Схематично цей процес можна зобразити:

$$XM_1 + M_2 \leftrightarrow XM_2 + M_1,$$

де X – активна точка на поверхні адсорбенту;

M_1 – іон, який витискується з адсорбенту;

M_2 – іон, який поглинається адсорбентом з розчину і який має заряд, однаковий з іоном M_1.

Кількісна залежність обміну іонів із зарядами n_1 і n_2 визначається *рівнянням Нікольского:*

$$\frac{\Gamma_1^{\frac{1}{n_1}}}{\Gamma_2^{\frac{1}{n_2}}} = K\,\frac{C_1^{\frac{1}{n_1}}}{C_2^{\frac{1}{n_2}}},$$

де Γ_1 і Γ_2 – адсорбовані кількості іонів M_1 і M_2;

C_1 і C_2 – рівноважні концентрації іонів в розчині.

Процеси іонообмінної адсорбції є основою взаємодії мінеральних речовин з ґрунтом (Гедройц, 1933 р.) та надходження поживних речовин із ґрунту в клітини рослин. В основі методів пом′якшення води, водоочищення, хроматографічного аналізу іонів і т. ін. також знаходяться процеси іонообмінної адсорбції.

При специфічній адсорбції відбувається спільне поглинання протилежно заряджених іонів, при якому утворюються подвійні електричні шари іонів. Цей вид адсорбції має велике значення для розуміння властивостей колоїдних систем.

6. Природні сорбенти.

Природні сорбенти – це унікальні матеріали, які дозволяють очищати різні середовища (повітряний простір, водоймища, стічні води) від токсичних речовин, в тому числі, важких металів, радіонуклідів тощо. В Україні існує багато родовищ з багатомільйонними запасами різних ефективних сорбентів. Це, насамперед, глинисті матеріали: монтморилоніти і їх різновиди – сапоніт, натроніт, соколіт та інші глини типа бентоніта, каоліну, палигорськіту, палигорськіт-моріллоніту; слюдянисті матеріали: гідрослюди, вермікуліти та ін.;

піщані матеріали: глауконіти, трепел, опока, діатоміти; монолітні породи: перліти, цеоліти і їх підгрупи (клиноптилоліт, модерніт) і цілий ряд інших сорбентів. Вироби з природних сорбентів використовують для поглинання радіоактивних і токсичних речовин; осушення та очищення природних і промислових газів, в тому числі, димових газів; очищення питної води і стічних вод в різних галузях промисловості і сільському господарстві.

Сорбційні якості сорбентів залежать від багатьох факторів: від їх структури, способу з'єднання їх структурних елементів (тетраедрів, октаедрів) і їх наявності в елементарній комірці. Механізм дії різних сорбентів (адсорбентів), також, є різноманітним. Процес адсорбції, як правило, у природних сорбентів проходить за принципом обміну катіонами. В реальних сорбційних процесах різні механізми діють одночасно, причому можуть впливати і інші фактори.

Дослідження адсорбційних властивостей ґрунтового середовища є актуальною проблемою, вирішення якої дає змогу якісно та кількісно оцінити можливість забруднення навколишнього середовища внесеними мінеральними добривами. Широке застосування мінеральних добрив у сільськогосподарському виробництві спричиняє постійне надходження хімічних речовин у верхній родючий шар ґрунту. З одного боку, таким чином підвищується родючість ґрунту з метою отримання бажаних врожаїв сільськогосподарських культур, з іншого – усі не засвоєні протягом вегетаційного періоду поживні речовини стають потенційними забруднювачами нижніх шарів ґрунтового середовища. У ґрунтах найбільш поширена позитивна адсорбція, при якій відбувається збільшення концентрації речовини на поверхні колоїдів. Але, зустрічається й негативна адсорбція, тобто, зменшення концентрації речовин на поверхні дисперсної фази та її збільшення в дисперсійному середовищі. Таке явище характерне для аніонів, які можуть втрачатись з ґрунту при низхідному пересуванні води. В одних випадках це явище позитивне, наприклад при відмиванні солеутворюючих аніонів ($C\ell^-, SO_4^{2-}$), а в інших – негативне, наприклад, при втраті нітратів, фосфатів та інших поживних речовин. Тому добрива, що містять іони NO_3^-, не рекомендується вносити в ґрунт за кілька місяців перед посівом або восени.

Таким чином, сорбційні процеси в навколишньому середовищі є актуальною проблемою сьогодення, вирішення якої дасть змогу якісно та кількісно оцінити можливість забруднення природних об'єктів різноманітними потенційними забрудниками.

ЛЕКЦІЯ ІХ

ТЕМА: КОЛОЇДНІ СИСТЕМИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ, СПОСОБИ ДОБУВАННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

Мета: Сформувати уявлення про способи добування та очищення колоїдних систем; розглянути будову найменшої частинки колоїдних системи – міцели; набути навичок складання формули міцели залежно від умов існування колоїдних систем.

Навчальні питання:

1. Дисперсні системи, їх класифікація.
2. Методи отримання колоїдних систем та їх властивості.
3. Методи очищення колоїдних розчинів.
4. Будова колоїдної міцели. Правило Пєскова-Фаянса.

1. Дисперсні системи, їх класифікація.

Колоїдна хімія це наука про властивості гетерогенних високодисперсних систем та процеси, що в них відбуваються. До ***дисперсних систем*** відносять такі системи, в яких одна речовина, у вигляді частинок різних розмірів, рівномірно розподілена в іншій речовині. Ступінь подрібнення частинок називається ***ступенем дисперсності***. Середовище, в якому знаходиться подрібнена (диспергована) речовина – ***дисперсійне*** середовище, а подрібнена речовина у вигляді частинок різних розмірів – ***дисперсна фаза.***

У загальному випадку ***дисперсні системи класифікують***:

- за розміром частинок;
- за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища;
- за характером і інтенсивністю взаємодії частинок дисперсійного середовища і дисперсної фази.

За розмірами частинок дисперсної фази дисперсні системи поділяють на три види:

- *Істинні розчини* – це гомогенні однофазні дисперсні системи з розміром частинок від 10^{-8} см до 10^{-7} см. Розчинена речовина знаходиться у вигляді молекул або іонів, наприклад: розчини цукру, спирту, сечовини у воді, розчини електролітів та ін.
- *Колоїдні системи* – високодисперсні системи з розміром частинок від 10^{-7} до 10^{-5} см, з добре розвиненою поверхнею поділу фаз. Їх частинки не осідають під дією сили тяжіння, проходять через паперові фільтри, але

затримуються рослинними або тваринними мембранами (пергаментом, перетинкою з бичачого міхура та ін.)

- *Грубі дисперсії* – це системи з розміром частинок більше за 10^{-5} см. До них належать суспензії та емульсії, наприклад: емульсія жиру у воді.

Таким чином, ***колоїдні розчини***, інакше ***золі***, за розмірами частинок дисперсної фази займають проміжне положення між істинними розчинами і грубими дисперсіями.

За агрегатним станом дисперсної фази й дисперсійного середовища системи поділяють на:

- *Аерозолі* – системи з газоподібним дисперсійним середовищем, в якому може бути диспергована тверда речовина (пил, дим) або речовина в рідкому стані (туман).
- *Ліозолі* – системи з рідким дисперсійним середовищем, в якому може бути диспергований газ (піна); рідина (емульсії) або речовина в твердому стані (суспензії).
- Системи з *твердим* дисперсійним середовищем.

За інтенсивністю взаємодії дисперсної фази з середовищем:

- *ліофобні,* що характеризуються слабкою взаємодією частинок дисперсної фази з частинками дисперсійного середовища;
- *ліофільні,* для яких характерна сильна взаємодія частинок дисперсної фази з частинками дисперсійного середовища.

На відміну від ліофільних колоїдів ліофобні колоїди характеризуються чітко визначеною поверхнею поділу фаз, агрегативною й термодинамічною нестійкістю, необерненістю, такі системи існують тільки в присутності стабілізатора.

Кількісна відмінність в розмірах частинок дисперсної фази колоїдних систем в порівнянні з грубими дисперсіями та істинними розчинами обумовлює не тільки кількісну, але і якісну відмінність в оптичних, молекулярно-кінетичних та електричних властивостях даних систем.

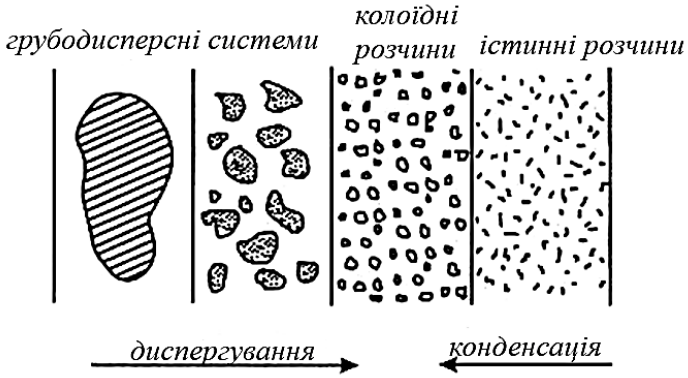
Від грубих дисперсій колоїди відрізняються достатньо високою кінетичною стійкістю, самочинним розшаруванням, наявністю осмотичного тиску, своєрідністю оптичних і електричних властивостей.

Від істинних розчинів колоїди відрізняються наявністю поверхні поділу фаз, малими швидкостями дифузії, невеликими величинами осмотичного тиску, здатністю розсіювати світло і нездатністю проникати через мембрани тваринного та рослинного походження. Істинні розчини агрегативно стійкі, колоїдні – ні.

2. Методи отримання колоїдних систем та їх властивості.

Всі методи одержання колоїдних систем умовно поділяють на три групи:

- **методи** диспергування – подрібнення великих частинок грубо дисперсних систем до колоїдної ступені дисперсності (за допомогою колоїдного млина в присутності стабілізатора; метод електричного розпорошення; за допомогою ультразвуку);
- **методи конденсації** – об′єднання атомів, іонів або молекул в частинки більших розмірів – міцели (агрегати з багатьох молекул, атомів, іонів). Агрегати можуть бути краплями рідини, розподіленими в об'ємі іншої рідини, або маленькими кристалами речовини, розпреділені в газі, в рідині, в твердому тілі або у вигляді міхурців газу, що знаходяться в об'ємі рідини.



Розрізняють: *методи фізичної конденсації* (наприклад, метод заміни розчинника) і *методи хімічної конденсації* (отримання нерозчинної сполуки шляхом реакцій обміну, гідролізу, окиснення-відновлення).

Наприклад, отримання золя H_2SiO_3 за реакцією гідролізу Na_2SiO_3:

$Na_2SiO_3 + 2H_2O = H_2SiO_3\downarrow + 2NaOH$,

$$\left\{\left[H_2SiO_3\right]_m \cdot nSiO_3^{2-} \cdot (2n-x)Na^+\right\}^{2-} \cdot 2xNa^+ .$$

Отримання золя ферум(III) гідроксиду за реакцією гідролізу:

Реакція відбувається за рівнянням:

$FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3HCl$,

$nFe(OH)_3 \rightarrow (Fe(OH)_3)n$.

Частково молекули $Fe(OH)_3$ вступають у взаємодію з HCl:

$Fe(OH)_3 + 2HCl = FeOHCl_2 + 2H_2O$.

Молекули $FeOCl_2$, внаслідок дисоціації, утворюють іони FeO^{2+} і $2Cl^-$:

$FeOCl_2 \rightarrow FeO^{2+} + 2Cl^-$.

Спираючись на правило, яке полягає у тому, що з розчинів на поверхні колоїдних частинок адсорбуються іони, які близькі за своєю природою до складу

ядра, будову частинок золя ферум(III) гідроксиду схематично можна записати таким чином:

$$[Fe(OH)_3]n + mFeO^{2+} + mCl^- \rightarrow \{[Fe(OH)_3]n \cdot mFeO^{2+} \cdot (m-x)Cl^-\}^{2+} \cdot 2xCl^-$$

- **методи пептизації** – не передбачають зміни ступеня дисперсності частинок, а лише їх роз′єднання під дією пептизатора:

$${}_m\mathrm{Fe(OH)_3} + {}_n\mathrm{FeCl_3} \rightarrow \{[Fe(OH)_3]_m \cdot nFe^{3+} \cdot (3n-x)Cl^-\}^{3+} \cdot 3xCl^- .$$

Розрізняють три способи пептизації:

- адсорбційну;
- дисолюційну;
- промивання осаду розчинником.

Адсорбційна пептизація – відбувається у випадку, якщо до промитого осаду додають електроліт, який містить іони, що можуть вибірково (за правилом Панета-Фаянса) адсорбуватись на частинках осаду, добудовуючи міцелу:

$$FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3 \downarrow + 3NH_4Cl$$

В результаті реакції утворюється осад бурого кольору, який фільтрують та промивають від електроліту. Додають $FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$.

Отже, формула міцели:

$$\{(m[Fe(OH)_3] \cdot nFe^{3+})^{3n+} \cdot (3n-x)Cl^-\}^{3x+} \cdot 3xCl^- .$$

Дисолюційна пептизація – на частинках осаду адсорбуються не іони доданого електроліту, а продукти його взаємодії з поверхневими молекулами осаду:

$$Fe(OH)_3 + HCl = FeOCl + 2H_2O\,;\ FeOCl \leftrightarrow FeO^+ + Cl^-,$$

$$\{[mFe(OH)_3 \cdot nFeO^+]^{n+} \cdot (n-x)Cl^-\}^{x+} \cdot xCl^- .$$

Пептизація промиванням розчинником – відбувається за участю осадів, які були одержані за умови значного надлишку одного з реагентів. Наприклад, будова міцели золя $Fe(OH)_3$, одержаного при значному надлишку $FeCl_3$ має вигляд:

$$\{[mFe(OH)_3 \cdot nFe^{3+}]^{3n+} \cdot 3nCl^-\}^0 .$$

Після промивання осаду водою міцела набуває вигляду:

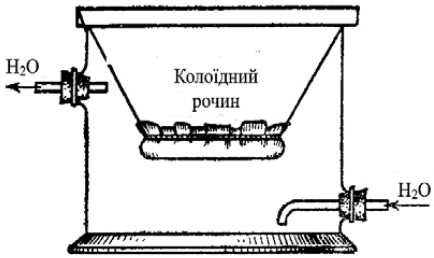
$$\{[mFe(OH)_3 \cdot nFe^{3+}]^{3n+} \cdot (3n-x)Cl^-\}^{3x+} \cdot 3xCl^- .$$

Зменшення концентрації електроліту відбулося шляхом промивання розчинником.

3. Методи очищення колоїдних розчинів.

Для одержання стійких колоїдних розчинів та вивчення їх властивостей необхідно видалити з них різні домішки і, в першу чергу, надлишок електролітів, які залишаються після одержанні колоїдних розчинів. Для цього використовують:

- ***діаліз*** – це метод очищення колоїдних розчинів від домішок, що можуть проникати через рослинні, тваринні й штучні мембрани. Прилади, які використовуються для діалізу, називаються *діалізаторами.*

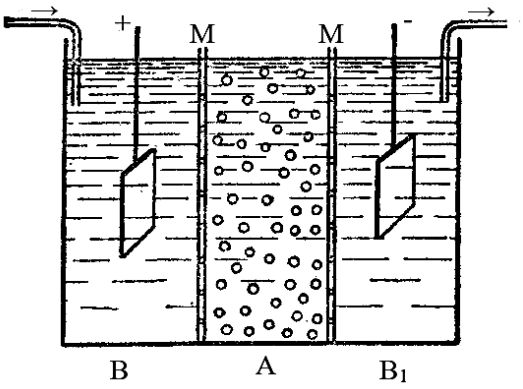


Основою діалізаторів є судина, яка заповнена проточною водою. В неї, на певну глибину, занурюють іншу судину, дно якої виготовлене з мембрани.

За допомогою діалізу поступово відбувається видалення речовин, які легко проникають крізь мембрану, наприклад, електролітів та інших кристалоїдів. Таке очищення колоїдних розчинів відбувається дуже повільно, і тому для прискорення діалізу запропоновано використовувати електричний струм.

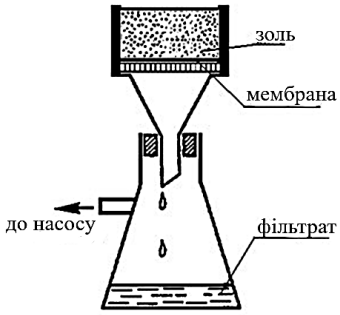
Електродіаліз – це прискорений процес діалізу. Прилад для електродіалізу – це судина, яка розділена двома мембранами М на три частини.

У середню частину судини (А) вносять колоїдний розчин, а зовнішні В і B_1, в які вмонтовані електроди, заповнюють розчинником – проточною водою. При пропусканні електричного струму відбувається спрямований рух катіонів і аніонів до відповідних електродів. Катіони і аніони проникають через мембрану, а колоїдні частинки – ні. Таким чином, вміст іонів у колоїдному розчині постійно зменшується, тобто, відбувається очищення колоїдного розчину. Електродіаліз використовують для очищення біопрепаратів, білкових речовин, гормонів, антибіотиків тощо.



- ***ультрафільтрація*** – метод очищення колоїдного розчину шляхом фільтрування його через напівпроникну мембрану, яка пропускає дисперсне середовище разом з низькомолекулярними домішками, але затримує частинки дисперсної фази.

Для прискорення ультрафільтрації цей процес проводять при різниці тисків по обидва боки мембрани. Ультрафільтрація дає змогу швидше відокремити від колоїдного розчину електроліти та інші низькомолекулярні органічні сполуки, ніж це відбувається при діалізі.



Ультрафільтрація широко використовується в промисловості і наукових дослідженнях, для очищення від іонних і неіонних домішок води, рідкого палива, оливи, розчинників, білків, нуклеїнових кислот, ферментів, вітамінів та ін. Ультрафільтрація використовується при аналізі забруднень довкілля промисловими відходами, в мікробіології та вірусології.



Ультрафільтрація може бути поєднана з електродіалізом – *електроультрафільтрація.* В діалізатор монтується ультрафільтр з електродами. Електроультрафільтрацію застосовують для очищення та розділення білків, а в останні роки в лікарнях для обробки крові.

4. Будова колоїдної міцели. Правило Пєскова-Фаянса.

Колоїдні системи надзвичайно поширені в природі. Так, найважливіші складові тваринних і рослинних організмів, як, наприклад, білки, кров, лімфа, вуглеводи, соки рослин є складними колоїдами. Основною частиною ґрунту, що впливає на її родючість, є ґрунтові колоїди – мінеральні, органічні й органно-мінеральні. У сільському господарстві, для боротьби із шкідниками культурних рослин, широко застосовуються суспензії, емульсії і аерозолі різних речовин. Колоїдні системи надзвичайно різноманітні і можна сказати, що вони є основою всього існуючого на Землі.

Встановлено, що колоїдні частинки мають складну будову, яка залежить від складу дисперсного середовища і умов отримання колоїдного розчину. Найменша частинка колоїдної системи, яка здатна до самостійного існування і має всі її основні властивості, називається ***міцелою***.

Як приклад, розглянемо *схему будови міцели золя хлориду срібла*, одержаного за реакцією обміну між нітратом срібла і хлоридом калію в сильно розбавлених розчинах:

$$AgNO_3 + KCl = AgCl\downarrow + KNO_3$$

Для отримання стійкого золя необхідно, щоб один з електролітів $AgNO_3$ або KCl був присутній в надлишку, як стабілізатор.

Основу міцели складає ядро, яке є асоціатом сотень і навіть сотень тисяч молекул. Згідно з ***правилом Пєскова-Фаянса***, на поверхні ядра міцели адсорбуються іони, які є спільними з іонами ядра міцели, вони називаються *потенціалвизначальними*.

Якщо в надлишку $AgNO_3$ – адсорбуються іони Ag^+, якщо в надлишку KCl – іони Cl^-. Ядро і потенціалвизначальні іони створюють *адсорбційний шар*. До адсорбованих іонів з розчину притягуються іони протилежного знаку (протиіони), причому частина з них входить до адсорбційного шару, а частина – коливається на деякій відстані, утворюючи *дифузний шар*. Структурно побудований колоїдний агрегат з ядра і адсорбційного шару, називається *гранулою.* Гранула має певний заряд, який за величиною і знаком такий, як і потенціалвизначальних іонів. Заряд гранули нейтралізується зарядом протиіонів дифузійного шару, тому, міцела – це електронейтральна частинка.

Схему будови міцели золя $AgCl$ з позитивно зарядженою гранулою можна представити: стабілізатор (електроліт, що в надлишку) $AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$

$$\left\{m\left[AgCl\right]\cdot nAg^+\cdot(n-x)NO_3^-\right\}^{x+}\cdot xNO_3^-,$$

де $\left[AgCl\right]$ – ядро, m – кількість молекул в ядрі міцели;

Ag^+ – потенціалвизначальні іони, n – кількість потенціалвизначальних іонів;

NO_3^- – протиіони, $(n–x)\,NO_3^-$ – частина протиіонів, що входить до адсорбційного шару;

$x\,NO_3^-$ – кількість протиіонів, що утворюють зовнішній, дифузний шар.

$\left\{m\left[AgCl\right]\cdot nAg^+\cdot(n-x)NO_3^-\right\}^{x+}$ – гранула, заряд якої визначається зарядом потенціалвизначальних іонів.

Схема будови міцели золя $AgCl$ з негативно зарядженою гранулою: стабілізатор $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$

$$\left\{_m\left[AgCl\right]\cdot\ nCl^-\cdot(n-x)K^+\right\}^{-x}\cdot xK^+.$$

ЛЕКЦІЯ X

ТЕМА: МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

Мета: Засвоїти основні властивості колоїдних систем та математичні вирази, що кількісно їх описують.

Навчальні питання:

1. Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем. Броунівський рух. Дифузія і осмотичний тиск.
2. Оптичні властивості колоїдних систем. Методи вивчення колоїдних систем. Ультрамікроскопія і електронна мікроскопія.
3. Виникнення і будова подвійного електричного шару на поверхні міцели. Термодинамічний і електрокінетичний потенціали.
4. Електрокінетичні явища. Електрофорез. Електроосмос.

1. Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем. Броунівський рух. Дифузія і осмотичний тиск.

За рядом властивостей колоїдні розчини відрізняються від істинних розчинів та грубодисперсних систем. І перш за все, за молекулярно-кінетичними властивостями, які залежать від величини, форми та інтенсивності руху колоїдних частинок.

Броунівський рух. У 1827 році англійський вчений Р. Броун, вивчаючи під мікроскопом квітковий пилок у краплі води, виявив, що частинки пилку безперервно і хаотично переміщуються. Цей хаотичний рух частинок одержав назву *броунівського руху*. Встановлено, що броунівський рух залежить від температури, в'язкості дисперсного середовища і розмірів частинок.

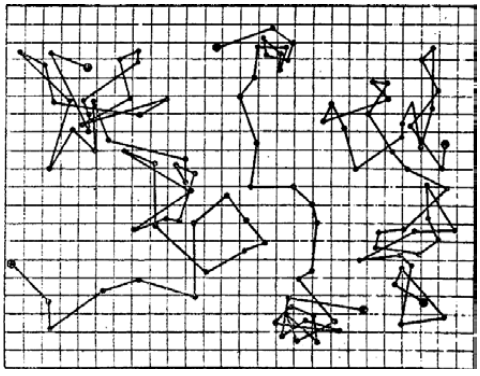


Рис. 19. Броунівський рух частинок колоїдних систем

Згідно з теорією броунівського руху, розробленою А. Енштейном (1900 р.), будь-яка рідина чи газ складається з молекул, які перебувають у стані безперервного руху. Імпульси руху окремих молекул різні за величиною і напрямом. Якщо в таке середовище потрапляє частинка, то вона зазнає впливу з боку молекул середовища.

Частинки, перебуваючи у стані хаотичного руху, змінюють напрямок і величину швидкості приблизно 10^{14} разів за секунду. При малих розмірах частинок кількість ударів неоднакова з різних боків, і тому вони рухаються у різних напрямках за складною траєкторією.

Зі збільшенням розмірів і маси частинок ймовірність взаємної компенсації ударів зростає, внаслідок цього частинки розміром 4–5 мкм здійснюють лише невеликий коливальний рух біля певного центра рівноваги. Якщо діаметр частинок більше за 5 мкм, броунівський рух практично припиняється.

Інтенсивність броунівського руху залежить від розмірів частин, внутрішнього тертя, в'язкості середовища, абсолютної температури, коефіцієнта дифузії та ін. Ця залежність описується ***рівнянням А. Ейнштейна***:

$$\Delta\bar{x} = \sqrt{2D\tau}\ ,$$

де $\Delta\bar{x}$ – зміщення частинок за час τ;

D – коефіцієнт дифузії.

Коефіцієнт дифузії для сферичних частинок, які мають значно більший розмір, ніж молекули розчинника, визначають за рівнянням:

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

Дане рівняння дозволяє на основі визначення величини D розраховувати радіус колоїдних частинок, форму, а також величину молекул. Якщо ввести у рівняння для визначення $\Delta\bar{x}$ значення *D*, для середнього зміщення частинок за одиницю часу одержимо вираз:

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

де $\Delta\bar{x}$ – середнє квадратичне зміщення частинок за час τ;

R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура (K);

N_A – стала Авогадро; τ – час спостереження (с);

η – коефіцієнт в'язкості середовища;

r – радіус частинок дисперсної фази (мкм).

Осмотичний тиск. Внаслідок великих розмірів частинок і малих концентрацій, осмотичний тиск колоїдних розчинів дуже малий. Наприклад, 1 % розчин цукрози (істинний розчин) має осмотичний тиск 0,0725 МПа, тоді як розчин золю золота тієї ж концентрації і за тих же умов має осмотичний тиск 0,000045 МПа. Крім того, частина величини осмотичного тиску в колоїдних розчинах припадає на домішки електролітів.

Залежність осмотичного тиску колоїдних розчинів від ступеня дисперсності частинок характеризується відповідними рівняннями. Так, якщо два колоїдних розчини мають однакову дисперсну фазу і концентрацію *C,* але різні розміри частинок, то кількість диспергованої речовини в одиниці об'єму дорівнює:

$$C = \frac{3}{4} \cdot 3\pi r^3 dn$$

де *d* – густина розчину; *n* – кількість частинок в одиниці об'єму;

r – радіус частинок.

У випадку, коли в двох колоїдних розчинах однакове дисперсійне середовище, то за однакової температури їх осмотичний тиск можна виразити рівнянням:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\frac{C}{4/3\pi r_1^3 d}}{\frac{C}{4/3\pi r_2^3 d}} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{D_1^3}{D_2^3}$$

Отже, осмотичний тиск колоїдних розчинів обернено пропорційний кубу радіуса їх частинок і прямо пропорційний кубу ступеня їх дисперсності.

2. Оптичні властивості колоїдних систем. Методи вивчення колоїдних систем. Ультрамікроскопія і електронна мікроскопія.

Оптичні властивості будь-якої системи зумовлені взаємними розмірами частин дисперсної фази і довжиною хвилі падаючого світла. При проходженні світла через дисперсну систему спостерігаються явища:

- заломлення;
- відбиття;
- розсіювання;
- поглинання.

В грубодисперсних системах розмір частинок дисперсної фази перевищує довжину хвилі видимої частини спектра. Це обумовлює *відбиття* світла від поверхні частинок, тому такі системи каламутні, непрозорі.

В колоїдних або ультрамікрогетерогенних системах розміри частинок менші за довжину хвилі падаючого світла і це зумовлює *явище дифракції*: світлові хвилі огинають частинки й змінюють свій початковий напрям, спостерігається явище світлорозсіювання. Дифракція є причиною матового світіння – *опалесценції.*



Опалесценція властива природним мінералам: опалу, оніксу тощо, тобто, їх забарвлення змінюється залежно від напряму поширення світла.

Дифракційне розсіювання світла вперше було описане Дж. Тіндалем (1869 р.) при пропусканні світлового променя через колоїдний розчин золота. Дж. Тіндаль виявив світловий конус, який виникав внаслідок розсіювання світла колоїдними частинками.



Це явище одержало назву *конуса Тіндаля*, за яким легко відрізнити колоїдні розчини від істинних розчинів. Аналогічне явище – світіння частинок пилу в повітрі – можна спостерігати при проникненні тонкого світлового пучка в темне приміщення або ліхтарного променя на темному фоні неба.



Теорію світлорозсіювання (опалесценції) розвинув Д. Релей (1871 р.). Загальна кількість світлової енергії, що розсіюється одиницею об'єму дисперсної системи, дорівнює:

$$I_P = I_0 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right) \cdot \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4}, \text{ якщо } K = I_0 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)$$

то: $I_P = K \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4}$ – **рівняння Д. Релея**

де I_0 – інтенсивність падаючого світла;

n_1 *і* n_0 – показники заломлення дисперсної фази і дисперсного середовища;

ν – кількість частинок в одиниці об'єму;

V – об'єм однієї частинки;

λ – довжина хвилі падаючого світла;

K – константа, яка залежить від показників заломлення дисперсного середовища і дисперсної фази.

З наведеного рівняння Релея можна зробити висновок, що розсіювання світла середовищем тим більше, чим більше показник заломлення дисперсної фази n_1 відрізняється від показника заломлення дисперсійного середовища n_0. Якщо $n_1 = n_0$, світло не розсіюється.



Закон Д. Релея дозволяє розрахувати концентрацію частинок в суспензіях. На цьому принципі сконструйовані *нефелометри*, за допомогою яких визначають інтенсивність світла, що розсіюється дисперсною системою.

В основі роботи нефелометра лежить явище *опалесценції*. За допомогою нефелометрів визначають концентрацію і середню величину колоїдних частинок. В рівнянні Д. Релея добуток νV є загальним об'ємом дисперсної фази в одиниці об'єму розчину.

Масова концентрація дисперсної фази:

$$C = \rho \nu V$$

де ρ – густина дисперсної фази.

Звідси: $\nu V = \frac{C}{\rho}$, тоді $I_p = K \cdot \frac{CV}{\rho \lambda^4}$ – **інтенсивність розсіяного світла**.

Дане рівняння є основою для розрахунків при нефелометричних вимірюваннях. Рівняння Д. Релея виражає залежність інтенсивності розсіювання світла від об'єму частинок і довжини хвилі падаючого світла, тобто, *інтенсивність розсіяного світла прямо пропорційна довжині світлової хвилі у четвертому ступені.*

Отже, якщо джерело світла (наприклад, промінь видимого спектра), складається з хвиль різної довжини, то найкоротші (голубі), попадаючи на колоїдні частинки, будуть розсіюватися сильніше від інших. Тому, такі колоїдні системи, як: гідрозолі каніфолі, сульфуру, хлориду срібла, дим у відбитому світлі (тобто при розгляді під кутом до напряму падаючих променів), – будуть мати голубе забарвлення. Червоне або червоно-жовте забарвлення золів у падаючому світлі обумовлене тим, що короткохвильова частина спектра (синьо-фіолетова) розсіюється сильніше, ніж довгохвильова (жовто-червона).

Залежність інтенсивності розсіювання світла від довжини хвилі використовується для світлової сигналізації: при світломаскуванні використовуються сині лампи, тому що синє світло, проходячи крізь шар атмосфери, що містить велику кількість різних частинок пилу, диму, туману, сильно розсіюється і тому не буде видимим, наприклад, з літака. І навпаки, для сигналізації про небезпеку використовують червоні лампи.

Методи вивчення колоїдних систем. Виділяють два основних методи:

- *Ультрамікроскопія.*
- *Електронна мікроскопія.*

В основі методу *ультрамікроскопії* лежить дослідження об'єкта у звичайному мікроскопі з високою роздільною здатністю при боковому освітленні. Сильне джерело світла і система лінз створюють яскравий променевий пучок, який проходить крізь колоїдний розчин, не потрапляючи в око спостерігача. Завдяки світлорозсіюванню стають видимими окремі колоїдні частинки у вигляді світлих точок на темному фоні.

Ультрамікроскоп дає змогу бачити частинки у вигляді світлої точки з лінійними розмірами від 10 до 300 нм. Таким чином можна встановити: швидкість руху окремих частинок, концентрацію їх в об'ємі, спостерігати коагуляцію у вигляді злиття двох світлих частинок, робити висновки про їх форму. Метод ультрамікроскопії дає можливість визначити середні розміри частинок у золі. Досліджуючи дисперсійне середовище, виділяють певний об'єм, у якому підраховують кількість частинок, і, виходячи з формули для визначення маси дисперсної фази в 1 л розчину, знаходять об'єм:

$$m = n \cdot V \cdot d \qquad V = \frac{m}{n \cdot d}$$

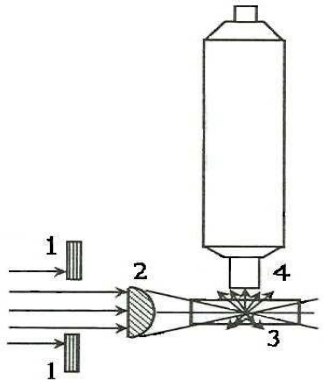


Рис. 20. Схема щілинного ультрамікроскопа:
1 – щілинна діафрагма;
2 – фокусуюча лінза; 3 – кювета;
4 – об'єктив мікроскопа

де n – кількість підрахованих частинок;
V – об'єм однієї частинки;
d – густина дисперсної фази.

Якщо частинки мають сферичну форму, то можна розрахувати радіус частинок – r. Як відомо, об'єм сферичної частинки: $V = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$, отже,

$$r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi d}}.$$

Електронна мікроскопія – один з сучасних методів дослідження розмірів і форми частинок.



Основною відмінністю електронного мікроскопа від оптичного є використання потоку електронів замість світлового променя, джерелом яких служить вольфрамова дротина, яка при сильному нагріванні випромінює потік електронів, а роль оптичних лінз відіграють електромагнітні лінзи. Цей прилад дозволяє спостерігати мікроби, структурні елементи клітини, деякі великі молекули.

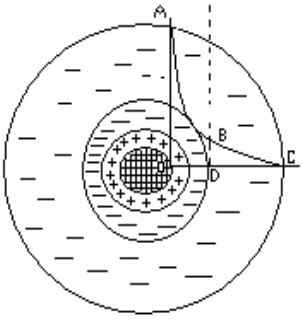
3. Виникнення і будова подвійного електричного шару на поверхні міцели. Термодинамічний і електрокінетичний потенціали.

В колоїдних системах за наявності подвійного електричного шару виникають певні електричні потенціали:

- Потенціалвизначальні іони, які фіксовані на твердій поверхні, створюють *електротермодинамічний потенціал,* який характеризує заряд ядра колоїдної частинки. На величину цього потенціалу впливають: природа ядра і потенціалвизначальних іонів, концентрація потенціалвизначальних іонів на твердій поверхні. Величина електротермодинамічного потенціалу може досягати значення 1 В.

- *Електрокінетичний або ξ (дзета) потенціал* – це потенціал, який виникає в подвійному електричному шарі на межі гранула–дифузійний шар, і який є частиною електротермодинамічного потенціалу.

Чим більше величина ξ-потенціалу, тим стійкіша система, при зменшенні ξ-потенціалу стійкість системи падає. Величина ξ-потенціалу залежить від концентрації електроліту в розчині. Зміна концентрації електроліту впливає на перерозподіл протиіонів між адсорбційними і дифузними шарами, а отже, і на величину ξ-потенціалу. Для колоїдної частинки можливий *ізоелектричний стан,* при якому товщина дифузного шару і величина ξ–потенціалу дорівнюють нулю. В такому стані міцела стискається до гранули: $\left\{\left[(mAgI)\cdot nI^{-}\right]^{n-}\cdot nK^{+}\right\}^{0}$.



Величину ξ-потенціалу можна розрахувати, якщо відома швидкість руху колоїдних частин при електрофорезі, за формулою:

$$\xi = \frac{4\pi\eta u}{H \cdot D} \cdot 300 ,$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища (пуазах);

u – швидкість руху частинок, см/с;

H – градієнт зовнішнього поля, В/см;

D – діелектрична проникність середовища.

Таким чином, величина ξ-потенціалу визначає швидкість руху частинок в електричному полі і може досягати значень 100 мВ.

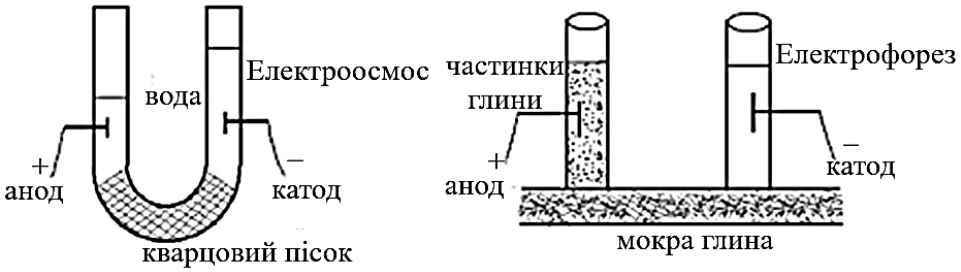
4. Електрокінетичні явища. Електрофорез. Електроосмос.

Електрокінетичні явища ґрунтуються на взаємозв'язку між електричними і кінетичними властивостями дисперсних систем. На поверхні ядра колоїдних частинок утворюється подвійний (адсорбційний і дифузний) електричний шар. Адсорбційний шар містить у собі потенціалвизначальні іони і частину протиіонів, решта протиіонів утворює дифузний шар.

Під час руху рідини відносно твердої поверхні, на межі адсорбційної і дифузної частин подвійного електричного шару виникає різниця потенціалів, яку називають електрокінетичним або дзета-потенціалом. Величина цього потенціалу залежить від товщини дифузної частини подвійного шару. Явища відносного руху фаз уздовж поверхні поділу, які спричиняють виникнення електричного потенціалу, називають *електрокінетичними*. Це електроосмос, електрофорез, потенціал перебігу та потенціал седиментації. На основі цих електрокінетичних явищ можна виміряти величину ξ-потенціалу.

Електроосмос. Електрокінетичні явища в колоїдних розчинах були відкриті Ф. Рейссом (1808 р.) при дослідженні електролізу води. Вивчаючи причини підвищення рівня води в циліндрі з негативно зарядженим електродом, Ф. Рейсс провів такий дослід: перегородив нижню частину U-подібної трубки діафрагмою з кварцового піску і заповнив трубку водою. Під дією зовнішнього електричного поля рідина переміщувалася до негативно зарядженого електрода. Рух рідини продовжувався до встановлення певної різниці рівнів у U-подібній трубці (рівновага з гідростатичним тиском). Оскільки без діафрагми переміщення рідини не відбувається, то Ф. Рейсс зробив висновок: при контакті з частинками кварцового піску рідина заряджається. Згодом, *явище спрямованого переміщення дисперсного середовища відносно нерухомої дисперсної фази в постійному електричному полі одержало назву* ***електроосмосу.***

Електрофорез. Проводячи інший експеримент з електролізу води, Ф. Рейсс у шматочок сирої глини помістив дві скляні трубки, на дно яких насипав чистого піску, трубки заповнив водою і вмонтував у них електроди. При пропусканні електричного струму через деякий час в анодній трубці з'являлися частинки глини (каламуть). *Явище спрямованого переміщенням частинок дисперсної фази в електричному полі* було названо ***електрофорезом.***



ЛЕКЦІЯ XI

ТЕМА: СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

Мета: Сформувати уявлення про основні види стійкості колоїдних систем, засвоїти основні характеристики стійкості та математичні вирази, що кількісно їх описують; сформувати уявлення про види коагуляції колоїдних систем та захист колоїдних систем.

Навчальні питання:

1. Стійкість колоїдних систем. Види стійкості. Кінетична стійкість. Седиментація. Барометричний закон П. Лапласа.
2. Агрегативна стійкість. Фактори агрегативної стійкості колоїдних систем.
3. Коагуляція колоїдних систем. Методи коагуляції колоїдних систем. Коагуляція електролітами. Поріг коагуляції. Коагулююча дія. Правило Шульце-Гарді. Ліотропні ряди.
4. Види коагуляції колоїдних розчинів електролітами. Концентраційна та нейтралізаційна коагуляція. Правило Ейлерса-Корфа.
5. Коагуляція колоїдів сумішами електролітів. Особливі явища. Взаємна коагуляція колоїдів.
6. Теорії стійкості й коагуляції. Захист колоїдного розчину. Явище звикання золів.

1. Стійкість колоїдних систем. Види стійкості. Кінетична стійкість. Седиментація. Барометричний закон П. Лапласа.

Колоїдні системи, на відміну від істинних розчинів, малостійкі. Стійкість колоїдної системи характеризується незмінністю в часі її основних характеристик: дисперсності та рівномірного розподілу частинок дисперсної фази в дисперсійному середовищі.

Існує декілька теорій стійкості і коагуляції золів (Фрейндліха, Мюллера, Ребіндера, Оствальда). Всі вони мають певні обмеження. Сучасну теорію стійкості і коагуляції колоїдних систем розробили Б. Дерягін, Л. Ландау, Е. Фервєй, Я. Овербек – теорія ДЛФО. Згідно цієї теорії стійкість колоїдної системи визначається балансом сил тяжіння і відштовхування, що виникають між частинками, які знаходяться в стані теплового руху.

М. Пєсков (1920 р.) ввів поняття про види стійкості дисперсних систем, згідно чого розрізняють:

- кінетичну (седиментаційну);
- агрегативну стійкість.

Кінетична (седиментаційна) стійкість характеризується здатністю дисперсних частинок утримуватися в зваженому стані (тобто протидіяти силам тяжіння). Високодисперсні системи (істинні розчини) характеризуються значною кінетичною стійкістю і, навпаки, грубодисперсні системи є кінетично нестійкими, оскільки їх частинки практично не можуть здійснювати тепловий рух. Колоїдні розчини займають проміжне положення між ними.

В колоїдних системах, з одного боку, відбувається злипання частинок і їх осідання під дією сили тяжіння. З іншого боку, сили дифузії та відштовхування протидіють зближенню частинок і їх об'єднанню, забезпечуючи рівномірний розподіл частинок по всьому об'єму системи.

Процес осідання частин дисперсної фази в рідині чи газі під впливом гравітаційного поля або відцентрових сил називається ***седиментацією***. Швидкість седиментації залежить від розмірів частин. Чим більші частинки, тим швидше вони осідають, а дифузія зі збільшенням розмірів уповільнюється – в такому випадку сили тяжіння переважають сили дифузії.

Швидкість седиментації розраховують за рівнянням:

$$\upsilon = \frac{218r^2(d_1 - d_2)}{\eta},$$

де $218 \approx 2/9$ g; g – прискорення сили тяжіння; υ – швидкість осідання, см/с;

r – радіус частинок; η – в'язкість; d_1 – густина диспергованої речовини;

d_2 – густина розчинника.

В колоїдних розчинах седиментація настає лише внаслідок збільшення розмірів частинок у результаті перекристалізації або їх коагуляції. Частинки дисперсної фази, що знаходяться в газоподібному стані або рідкому дисперсному середовищі, зазнають дії двох взаємопротилежних сил: сили тяжіння намагаються сконцентрувати частинки в нижніх шарах і сили дифузії намагаються перемістити дисперсну фазу аерозолів, колоїдних розчинів із зон більших концентрацій в зони менших концентрацій.

Седиментація і седиментаційний аналіз застосовуються в промисловості, клінічній практиці, науковій роботі. Так, лікувальний ефект багатьох ліків (паст, порошків і зависив) залежить від ступеня дисперсності. Якісна одиниця функціонального стану еритроцитів (РОЕ) дозволяє лікарю роботи висновки про стан захисних сил організму людини і тварин.

При високому ступені дисперсності, внаслідок дифузії, відбувається вирівнювання концентрації по всьому об’єму розчину. Але, в достатньо товстих шарах розчину, повного вирівнювання не відбувається. Тут встановлюється, так звана, *седиментаційна рівновага*. Вона характеризується однаковими швидкостями седиментації і дифузії, при яких через одиницю міжфазної поверхні за одиницю часу осідає стільки частин, скільки піднімається вгору з потоком дифузії. Це явище спостерігається не лише в колоїдних розчинах, а і в молекулярно-дисперсних системах. Розподіл частин, в залежності від висоти, описується ***барометричним законом П. Лапласа***:

$$h = \frac{RT\ell n\dfrac{C_1}{C_2}}{M \cdot g}$$

де C_1 – концентрація колоїдного розчину на початковому рівні;

C_2 – концентрація колоїдного розчину на висоті h;

g – прискорення сили тяжіння;

M – молярна маса речовини.

Закон дозволяє визначати, на яку висоту треба піднятися, щоб концентрація розчину зменшилась вдвічі.

2. Агрегативна стійкість. Фактори агрегативної стійкості колоїдних систем.

Агрегативна стійкість колоїдних систем досить різноманітна. Одні системи можуть існувати секунди після їх утворення, інші досить довговічні. *Агрегативна стійкість* характеризується здатністю частин дисперсної фази протидіяти їх злипанню (***коагуляція***) або зливанню (***коалесценція***) і тим самим

утримувати певну ступінь дисперсності в цілому. Агрегативна стійкість обумовлена, головним чином, наявністю електричного заряду і сольватацією частин колоїдів, що перешкоджає їх укрупненню при зближенні.

Найбільш нестійкими за своєю природою є гідрофобні колоїдні системи, для яких характерна слабка взаємодія між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища. Для надання стабільності таким системам необхідна присутність певних факторів стійкості.

Фактори агрегативної стійкості колоїдних систем поділяють на термодинамічні та кінетичні.

До *термодинамічних* факторів належать:

- електростатичні – сприяють створенню електростатичних сил відштовхування, які зростають при збільшенні потенціалу поверхні частинок (φ) і, особливо, електрокінетичного (ξ) потенціалу;
- адсорбційно-сольватний – зумовлює зменшення міжфазного натягу і зниження енергії Д. Гіббса поверхні поділу;
- ентропійний – є додатковим до двох перших факторів і діє у високодисперсних системах, в яких частинки дисперсної фази хаотично рухаються, що призводить до їх рівномірного розподілу по всьому об’єму системи.

До *кінетичних* факторів стійкості належать:

- структурно-механічний – зв’язаний з утворенням на поверхні частинок захисних шарів (плівок), які володіють пружністю і механічною міцністю та стійкістю до руйнування;
- гідродинамічний – знижує швидкість агрегації внаслідок зміни в’язкості середовища, густини дисперсної фази і дисперсійного середовища.

У реальних системах агрегативна стійкість обумовлена одночасною дією декількох факторів, але, основну роль відіграють два фактори агрегативної стійкості: електростатичний бар’єр, що створюється силами відштовхування, і адсорбційно-сольватний бар’єр.

3. Коагуляція колоїдних систем. Методи коагуляції колоїдних систем. Коагуляція електролітами. Поріг коагуляції. Коагулююча дія. Правило Шульце-Гарді. Ліотропні ряди.

Основний клас колоїдних систем – ліофобні колоїди, які є термодинамічно нестабільні, тобто схильні до *коагуляції*. **Коагуляція колоїдних систем** – це процес зменшення ступеня дисперсності системи за рахунок збільшення розмірів частин дисперсної фази. Спричинити коагуляцію може будь-який чинник, що порушує агрегативну стійкість:

- різка зміна температури (нагрівання або заморожування);
- перемішування;
- центрифугування;
- дія світла та різного типу випромінювань;
- дія електричного розряду;
- дія електролітів.

Всі ці чинники або зменшують сили відштовхування, або збільшують сили притягання між колоїдними частинками.

Методи коагуляції колоїдних систем. Найважливішим методом коагуляції колоїдів є ***коагуляція електролітами***. Мінімальна концентрація електроліту (в ммоль), яка здатна спричинити коагуляцію 1 л золю, називається *порогом коагуляції* (C_n) або критичною концентрацією ($C_к$). Початок явної коагуляції визначають за певними ознаками:

- зміною забарвлення;
- появою каламуті.

$$C_n = \frac{C_{ел.} \cdot V_{ел.} \cdot 1000}{V_з + V_{ел.}} (мг-екв/л)$$

де C_n – поріг коагуляції; $V_з$ – об'єм золя; $V_{ел.}$ – об'єм електроліту;

$C_{ел.}$ – концентрація розчину електроліту.

Величина, яка обернена порогу коагуляції, називається *коагулюючою здатністю* ($V = \frac{1}{C_n}$). Коагулююча здатність – це об’єм золю, для коагуляції якого потрібен 1 ммоль електроліту.

Коагуляція колоїдних розчинів електролітами описується ***правилом Шульце-Гарді:*** *коагуляцію колоїдних розчинів спричиняє той іон електроліту, який має заряд протилежний заряду гранули.* Ці іони називають іонами-коагуляторами. При досягненні порогу коагуляції частинки об’єднуються в агрегати і випадають в осад.

Мінімальне значення ξ-потенціалу, при якому золь стійкий, називається *критичним* ($\xi_{кр.}$ = 30 мВ).

Коагулююча дія іону залежить від його валентності. За ***правилом Шульце-Гарді,*** *коагулююча здатність іона тим більша, чим більший його заряд.* Для одного, двох- і трьох- валентних іонів коагулююча дія приблизно співвідноситься, як 1:10:500. Тому, найменший C_n мають електроліти, що містять багатозарядний іон-коагулятор:

$$C_n(K^+) \rangle C_n(Ca^{2+}) \rangle C_n(Al^{3+}); \qquad C_n(Cl^-) \rangle C_n(SO_4^{2-}) \rangle C_n(PO_4^{3-}).$$

Поріг коагуляції є оберненим до заряду іона (z):

$$C_m = \frac{1}{z^6}.$$

У неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча здатність зростає зі зменшенням ступеня гідратації та збільшенням радіуса іона:

$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$;

$Cl^- > Br^- > I^- > CNS^-$ – *Ліотропні ряди або ряди Ф. Гофмейстера*.

Коагулююча здатність органічних іонів більша, ніж неорганічних іонів. За ***правилом Траубе***: *в гомологічних рядах коагулююча здатність збільшується зі зростанням довжини вуглецевого ланцюга.*

4. Види коагуляції колоїдів електролітами. Концентраційна та нейтралізаційна коагуляція. Правило Ейлерса-Корфа.

Види коагуляції колоїдів електролітами:

- *концентраційна коагуляція* – характерна для колоїдних систем з сильно зарядженими частинками при додаванні індиферентних електролітів, які не вступають у хімічну взаємодію з компонентами колоїдного розчину і не можуть специфічно адсорбуватись твердою поверхнею. При збільшенні концентрації електроліту відбувається стискування дифузної частини подвійного електричного шару і переходу частини протиіонів дифузного шару в адсорбційний шар. Внаслідок цього зменшується ξ-потенціал, починається порушення агрегативної стійкості і, при критичному значенні ξ-потенціалу (30 мВ), починається коагуляція.

Дерягін і Л. Ландау для розрахунку порогу концентраційної коагуляції запропонували рівняння:

$$C_n = K\frac{\varepsilon(kT)^2}{A^2e^6z^6} = \frac{const}{z^6}$$

де z – заряд іона-коагулятора;

k – стала Больцмана.

- *Нейтралізаційна (адсорбційна) коагуляція* – відбувається в колоїдних системах зі слабо зарядженими частинками внаслідок зменшення потенціалу твердої поверхні. Це відбувається за умови додавання електролітів, які містять іони, заряджені протилежно до потенціал визначальних іонів, і які здатні специфічно адсорбуватись на поверхні частинок.

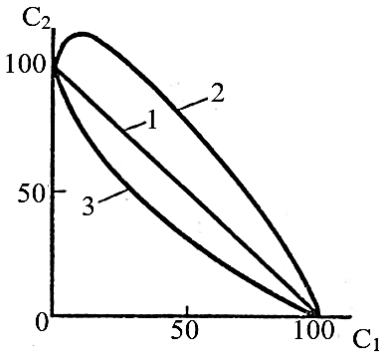
Поріг нейтралізаційної коагуляції, згідно ***правила Ейлерса-Корфа***, обернено пропорційний квадрату заряду іона-коагулятора:

$$C_н = \frac{const}{z^2}$$

5. Коагуляція колоїдів сумішами електролітів. Особливі явища. Взаємна коагуляція колоїдів.

Коагуляція колоїдів сумішами електролітів (використання декількох електролітів). При цьому може спостерігатись одне з трьох явищ: послаблення коагуляції (антагонізм), посилення коагуляції (синергізм) і відсутність змін (адитивність).

Адитивність, виявляється у сумірованні коагулюючої здатності електроліту. Таке явище спостерігається, якщо іони-коагулятори мають однакові заряди і близький ступінь гідратації (суміш *KNO_3 і KCl, NaCl і KCl*). Якщо побудувати графік, на осі абсцис якого відкласти концентрацію одного електроліту, прийняту за 100 % і необхідну для швидкої коагуляції золю у відсутності другого електроліту, а на осі ординат те ж саме для другого електроліту, то адитивна дія електролітів відобразиться прямою 1. Це означає, що для початку коагуляції можна взяти 100 % порогової концентрації ($C_к$) одного чи другого електроліту або суміші із 50 % порогових концентрацій одного і другого електролітів.



- ***Антагонізм,*** полягає в тому, що в коагулюючій суміші вміст кожного електроліту значно перевищує його власну порогову концентрацію. Електроліти перешкоджають один одному і, для здійснення процесу коагуляції, їх необхідно взяти в кількостях більших, ніж цього вимагає правило адитивності. Такій залежності відповідає крива 2. Г. Фрейндліх вважав, що причиною антагонізму є здатність одного іону зменшувати адсорбційну здатність (коагулюючу силу) іншого іону. Наприклад, антагонізм спостерігається при коагуляції золю *AgI* сумішами *$Al(NO_3)_3$* та *K_2SO_4; $Ti(NO_3)_4$* та *Na_2SO_4.*

- ***Синергізм,*** посилення коагулюючої дії електроліту іншими електролітами. Для цього випадку характерна крива 3. Електроліти ніби сприяють один одному і тому, для коагуляції золю суміші потрібно менше, ніж за правилом адитивності. Наприклад, синергізм спостерігається при коагуляції золю *HgS* сумішшю *LiCl* та *$CaCl_2$.*

Взаємна коагуляція колоїдів. *Гетерокоагуляція.* Взаємна коагуляція спостерігається при змішуванні золів із різнойменно зарядженими частинками. Механізм взаємодії коагуляції полягає в тому, що при перекриванні подвійних шарів колоїдних частинок з різними знаками відбувається не відштовхування, а електростатичне притягання і швидка агрегація частинок. Явище взаємної коагуляції має важливе значення для процесів ґрунтоутворення та очищенні води.

6. Теорії стійкості та коагуляції. Захист колоїдного розчину. Явище звикання золів.

Всі теорії коагуляції гідрофобних колоїдів в основному можна розділити на: *адсорбційні* та *електростатичні*.

Адсорбційну теорію коагуляції запропонував Г. Фрейндліх. Вона базується на тому, що при коагуляції золів іони-коагулятори адсорбуються колоїдними частинками відповідно до ізотерми адсорбції. При цьому коагуляція настає при однаковому зниженні ξ-потенціалу, але досягається при адсорбції еквівалентних кількостей різних іонів. Ця теорія пояснює зниження ξ-потенціалу до критичного значення зменшенням числа зарядів потенціал утворюючих іонів внаслідок нейтралізації їх адсорбованими іонами-коагуляторами. Але ця теорія виявилася обмеженою у використанні, бо не завжди спостерігається еквівалентність адсорбції різних електролітів і співпадіння ізотерм адсорбції різних іонів. Крім того, в багатьох випадках коагуляція пов'язана зі зміною лише у дифузному шарі, а заряд потенціал утворюючих іонів залишається сталим.

Електростатичну теорію розробив Г. Мюллер. На відміну від адсорбційної, ця теорія базувалася на тому, що введення електроліту в золь не змінює загальний заряд подвійного електричного шару частинки, а зумовлює стискання дифузного шару. Зменшення товщини іонної атмосфери призводить до зниження ξ-потенціалу, яке можна вирахувати на основі теорії сильних електролітів Дебая-Хюккеля. Внаслідок зниження ξ-потенціалу зменшується стабільність золю.

Сучасну теорію стійкості колоїдних систем розробили Б. Дерягін, Л. Ландау (1937 р.), Е. Фервей, Я. Овербек (1941 р.). За першими літерами прізвищ авторів теорія отримала назву ***ДЛФО.*** Згідно цієї теорії, між частинками, при їх зближенні, виникає розклинювальний тиск, який розділяє рідкий прошарок в результаті дії сил притягання і відштовхування. Стан системи залежить від балансу енергії притягання і енергії відштовхування. Перевага енергії відштовхування сприяє стійкості системи. Перевага енергії притягання призводить до порушення агрегативної стійкості, тобто, спричиняє *коагуляцію.*

Зміну енергії взаємодії двох частинок при їх зближенні можна зобразити графічно (Рис. 21). На вісі абсцис – відстань між частинками. Енергію відштовхування приймають за позитивну і відкладають на вісі ординат вгору від початку координат. Зміну цієї енергії з відстанню відображує крива 1. Енергію притягання, як від'ємну, відкладають вниз на вісі абсцис. Її залежність

від відстані – крива 2. Сумарну енергію системи із двох частинок одержують додаванням енергії відштовхування і енергії притягання:

$$U = U_{відшт} + U_{притяг} = Be^{-\chi h} - \frac{A}{h^2},$$

де $U_{відшт}$ – енергія відштовхування; $U_{прит}$ – енергія притягання;

B – множник, який залежить від значень електричних потенціалів подвійного електричного шару, властивостей середовища, температури;

e – основа натурального логарифма;

χ – величина, зворотна товщині дифузного шару;

h – відстань між частинками;

A – константа молекулярних сил притягання.

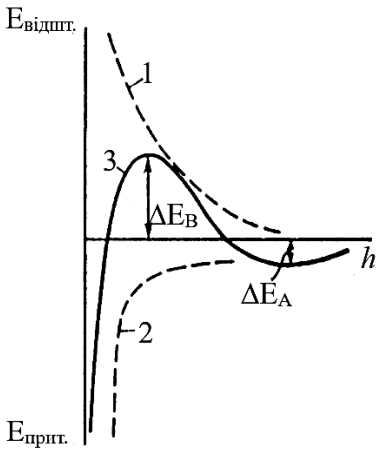


Рис. 21. Потенційні криві взаємодії колоїдних частинок:

1 – енергія відштовхування; 2 – енергія притягання; 3 – результуюча крива.

Природа сил притягання і сил відштовхування різна, тому залежності енергії притягання і енергії відштовхування від відстані мають різний характер. Енергія притягання обумовлена ван-дер-ваальсовими силами і змінюється обернено пропорційно квадрату відстані між частинками.

Сили відштовхування, згідно з теорією ДЛФО, мають електростатичний характер. Вони проявляються тоді, коли дві однойменно заряджені частинки зближуються настільки, що їх дифузні шари взаємно перекриваються (Рис. 22). Енергія відштовхування зменшується з відстанню за експоненційним законом.

Оскільки доданок розклинювального тиску має різні знаки ($U_{відшт} > 0$, $U_{притяг} < 0$), то знак сумарного розклинювального тиску залежить від будь-якої із взаємодій. Для визначення стану даної системи проводять розрахунок сумарної енергії на різних відстанях *h* шляхом алгебраїчного складання ординат кривих 1 і 2. За даними розрахунків будують результуючу криву 3.

Аналіз результуючої кривої дозволяє виділити на ній характерні ділянки: в зоні малих відстаней на кривій є глибокий первинний мінімум (потенціальна яма), що вказує на значне переважання енергії притягання. В зоні великих відстаней, також, є деяка перевага енергії притягання, що відображається вторинним неглибоким мінімумом (друга потенціальна яма). В зоні середніх відстаней на

кривій є максимум, і якщо він розташований над віссю абсцис, то проявляється потенціальний енергетичний бар'єр сил відштовхування ΔE_B. Величина ΔE_B зв'язана з агрегативною стійкістю системи. Частинки дисперсної фази мають певну кінетичну енергію (kT), за рахунок якої вони можуть зближуватися на певну відстань. Залежно від висоти бар'єру і глибини потенціальних ям можливі наступні варіанти поведінки частинок при зближенні:

1) високий енергетичний бар'єр ($\Delta E_B >> kT$) і відсутність або неглибокий вторинний мінімум ($\Delta E_A << kT$) означають, що частинки не можуть подолати бар'єр і розходяться без взаємодії. У цьому випадку система *агрегативно стійка*;

2) при малій висоті бар'єра і незначному вторинному мінімумі, $\Delta E_B \approx \Delta E_A << kT$, броунівський рух може зблизити частинки до таких мінімальних відстанів, що вони попадуть у першу потенціальну яму, при цьому частинки вступають у ближню взаємодію, тобто безпосередньо стикаються і відбувається *коагуляція*;

3) при помірно глибокому вторинному мінімумі ($\Delta E_A >> kT$) і наявності помітного енергетичного бар'єра $\Delta E_B = 5/10\ kT$ має місце взаємодія двох частинок, при якій вони не можуть розійтися (їх утримують сили притягання) і не можуть впритул наблизитися, бо цьому перешкоджають сили відштовхування. За таких умов утворюються структуровані системи – *драглі*, у яких, однак, зберігаються прошарки середовища між частинками. Утворені драглі є періодичними колоїдними структурами квазікристалічної будови.

Наведені закономірності добре узгоджуються з поведінкою гідрофобних золів (Рис. 22).

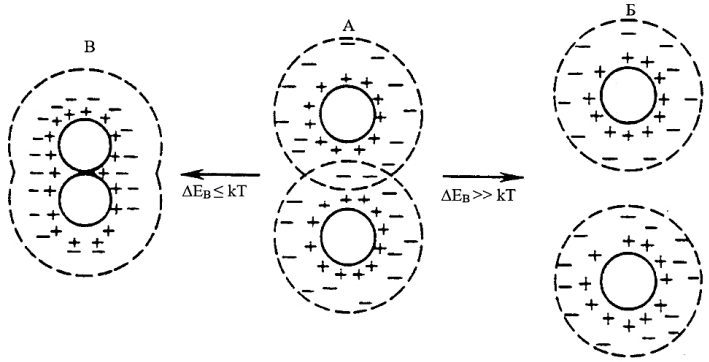


Рис. 22. Схема взаємодії колоїдних частинок:

А – перекриття дифузних шарів; Б – агрегативно стійка система; В – коагуляція.

Якщо частинки золю мають високий електричний потенціал і достатню товщину дифузного шару, то при перекриванні подвійного електричного шару двох частинок енергія електростатичного відштовхування переважає над енергією міжмолекулярного притягання. Виникає енергетичний бар'єр, який перешкоджає злипанню частинок. Частинки віддаляються одна від одної і

система є агрегативно стійкою (Рис. 22). Стискання дифузного шару, наприклад, при додаванні електролітів, призводить до максимального зменшення відстані ***h*** між твердими частинками (Рис. 22, А). На такій відстані енергія притягання значно перевищує енергію відштовхування, енергетичний бар'єр незначний і система агрегативно нестійка, тому золь коагулює (Рис. 22, В).

Захист колоїдного розчину. Численними дослідженнями встановлено, якщо розчини ВМС додати до ліофобних золів, це надасть їм підвищену стійкість до дії електролітів. Таке явище одержало назву *захисної дії*, а самі речовини, що підвищують стійкість ліофобних золів, отримали назву захисних. Захисна дія ВМС, а також ліофільних колоїдів, пояснюється їх здатністю адсорбуватись на поверхні частин ліофобного колоїду, що заважає їх злипанню, тобто агрегації (Рис. 23, а). Якщо захисні речовини будуть знаходитися у колоїдному розчині в недостатній кількості, то на них можуть адсорбуватися колоїдні частинки, утворюючи крупний агрегат, який має низьку стійкість (*астабілізація*) (Рис. 23, б).

До захисних речовин відносять ПАР, мила, синтетичні мийні засоби, ефіри целюлози, білки, декстрин, крохмаль тощо.

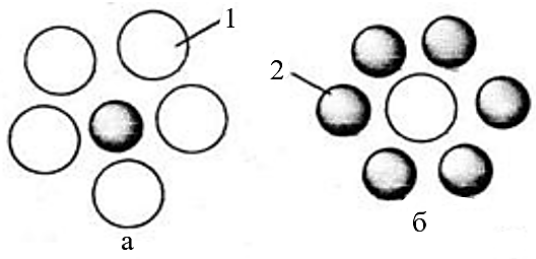


Рис. 23. Явище «захисту» (а) і астабілізації (б) колоїдної частинки:
1 – поверхнево-активна речовина; 2 – золь.

Явище звикання золів. У цілому ряді випадків коагуляція залежить від способу додавання електроліту-коагулятора. Якщо електроліт додавати невеликими порціями, то коагуляція настає при вищій сумарній його концентрації, ніж при одноразовому внесенні великої кількості. Це явище називають *звиканням золю*. Причиною звикання золів може бути утворення пептизатора або адсорбція іонів, заряджених однойменно з частинкою, що призводить до збільшення їх заряду.

Біологічне значення коагуляції. Процес коагуляції широко розповсюджений в природі. Він є основою утворення атмосферних опадів, різноманітних ґрунтових процесів. Так, у дельтах річок відбувається коагуляція ґрунтових колоїдів морською водою, в результаті утворюються родючі ґрунти.

Коагуляція використовується для очищення природної і стічної води, боротьби з забрудненням повітря аерозолями. Коагуляція є основою багатьох технологічних процесів, які пов'язані з одержанням і очищенням харчових продуктів (цукрози, сирів, коров'ячого масла та ін.).

Згортання крові, лімфи, звертання молока, перетравлення їжі і кормів базується на процесах коагуляції. За допомогою коагуляції із розчинів одержують білки, нуклеїнові кислоти та інші біополімери.

ЛЕКЦІЯ XII

ТЕМА: ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Мета: Сформувати уявлення про природу розчинів високомолекулярних сполук; порівняти їх властивості з колоїдними розчинами; засвоїти основні рівняння та закони, які кількісно описують властивості розчинів ВМС; умови утворення ізоелектричного стану білкових молекул; види стійкості розчинів ВМС та їх порушення; явища тиксотропії та синерезису.

Навчальні питання:

1. Природа та специфічні особливості розчинів високомолекулярних сполук (ВМС). Подібність і відмінність між розчинами ВМС і колоїдними системами.
2. Набухання й розчинення ВМС. Види, ступінь і швидкість набухання. Особливості розчинів ВМС: термодинамічна і агрегативна стійкість, самовільність утворення.
3. Стійкість розчинів ВМС. Висолювання. Правило Шульце-Гарді. Ліотропні ряди.
4. Поліамфоліти. Ізоелектричний стан та ізоелектрична точка білка. Порушення стійкості розчинів ВМС. Тиксотропія. Синерезис.

1. Природа та специфічні особливості розчинів високомолекулярних сполук (ВМС). Подібність і відмінність між розчинами ВМС і колоїдними системами.

До високомолекулярних сполук (ВМС) відносять речовини з молекулярною вагою від декількох тисяч до декількох мільйонів а.о.м. Молекули таких речовин складаються з великої кількості окремих атомів, які зв'язані хімічними зв’язками, і називаються *макромолекулами*. Наприклад, довжина молекул каучуку і целюлози вимірюється від 4000–8000 Å, а поперечні розміри 3–7,5 Å (1 Å = 10^{-8} см).

Всі високомолекулярні сполуки поділяють на дві групи:

- природні (натуральний каучук, природні смоли, целюлоза, крохмаль, білки);

- штучні (синтетичний каучук і смоли, пластичні маси, похідні целюлози і т. ін.).

Великі розміри молекул високомолекулярних сполук (ВМС) і взаємодія між ними при великих концентраціях надають їх розчинам деяких властивостей, які є *загальними з властивостями колоїдних систем*: в'язкість, здатність до набухання, тиксотропія, мала швидкість дифузії частинок і нездатність їх проникати через напівпроникні перегородки і т. ін.).

Однак за рядом ознак розчини ВМС відрізняються від колоїдних розчинів.

Характерні відмінності колоїдних розчинів та розчинів ВМС:

1. Розчинення ВМС відбувається самочинно, при цьому утворюються термодинамічно стійкі обернені системи. Для одержання типових колоїдних розчинів, у більшості випадків, необхідні спеціальні методи (диспергування, конденсації, пептизації).

2. Колоїдні розчини термодинамічно нестійкі, для них характерні тенденції до збільшення розмірів частин, тобто вони прагнуть перейти в більш стійкий стан з меншою поверхневою енергією. Розчини ВМС – термодинамічно стійкі обернені системи.

3. Будь-який колоїдний розчин є гетерогенною системою. Розчини ВМС у відповідних розчинниках і при невеликих концентраціях – системи гомогенні.

4. Колоїдні розчини мають дуже малу концентрацію, низький осмотичний тиск, в'язкість їх мало відрізняються від в'язкості дисперсійного середовища. Розчини ВМС можуть бути більш концентрованими, мати цілком вимірний осмотичний тиск і їхня в'язкість завжди значно вище в'язкості розчинника.

5. Ступінь дисперсності частинок дисперсної фази в розчинах ВМС дорівнює 10^{-6}–10^{-7} см, в золях 10^{-5}–10^{-7} см. Високомолекулярні речовини можна отримати і в колоїдному стані, якщо дисперсійним середовищем буде рідина, в якій ВМС молекулярно не розчиняється або розчиняється важко. Такі дисперсні системи майже не відрізняються від звичайних золів.

Таким чином, подібність між розчинами ВМС і золями обумовлена, головним чином, близькістю розмірів молекул ВМС і колоїдних частинок. Але, за основними ознаками, вони сильно відрізняються один від одного. Оскільки розчини ВМС утворюються самочинно і мають високу термодинамічну стійкість, їх можна віднести, в більшості випадків, до істинних молекулярних розчинів.

2. Набухання й розчинення ВМС. Види, ступінь і швидкість набухання. Особливості розчинів ВМС: термодинамічна і агрегативна стійкість, самовільність утворення.

Процес розчинення ВМС відбувається після процесу його набухання. **Набухання** – це збільшення об'єму полімеру в результаті вибіркового поглинання низькомолекулярного розчинника.

Розрізняють дві стадії набухання:

І стадія – невелика кількість молекул розчинника дифундує у ВМС, заповнює проміжки між макроланцюгами і сольватує певні групи полімеру. Стадія сольватації супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H < 0$), яку називають *теплотою набухання*. Вцілому відбувається ущільнення системи (сума об'єму полімеру до набухання і поглинутої рідини є більшою за об'єм одержаної системи) – зменшення об'єму системи в цілому називається *контракцією.* Таким чином, на першій стадії взаємодії ВМС з розчинником утворюється гетерогенна система, яка складається із частково сольватованого полімеру і розчинника ($\Delta H < 0$; $\Delta H > T\Delta S \rightarrow \Delta G < 0$ – процес самочинний).

ІІ стадія – характеризується значним збільшенням маси й об'єму полімеру внаслідок осмотичного всмоктування великої кількості розчинника. Слабшають зв'язки між окремими макромолекулами, розпушування сіток ВМС зменшує упорядкованість системи, тобто, призводить до зростання ентропії ($\Delta S > 0$). Таким чином, ІІ стадія характеризується: $\Delta H = 0$; $T\Delta S > 0 \rightarrow \Delta G < 0$. При цьому система є двофазною і складається із набряклого полімеру і розчину полімеру в низькомолекулярній рідині.

Розрізняють **необмежене й обмежене** набухання:

- *Необмежене набухання* – це набухання, яке наприкінці призводить до повного розчинення ВМС з утворенням однофазної системи. Прикладом необмеженого набухання є розчинення білка у воді або каучуку в бензині.
- *Обмежене набухання* – це набухання, яке не доходить до стадії розчинення і закінчується однією із стадій набухання (утворення еластичних драглів). ВМС поглинає низькомолекулярну рідину, але сама у ній не розчиняється або розчиняється дуже мало. Прикладом обмеженого набухання може бути набухання желатину у воді при кімнатній температурі.

За зміни зовнішніх умов обмежене набухання може перейти у необмежене і навпаки, але, якщо полімер має сітчасту структуру, утворену хімічними зв'язками, то при високих температурах не можна відділити ланцюги один від одного. Тому сітчасті полімери набухають обмежено.

Кількісними характеристиками процесу набухання є:

- ступінь набухання;
- швидкість набухання.

Ступінь набухання:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{m_p}{m_0}; \ \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{V_p}{V_0},$$

де: m,V – маса і об'єм полімеру після набухання;

m_0,V_0 – маса і об'єм до набухання;

m_p, V_p – маса і об'єм розчинника, що поглинув досліджуваний зразок полімеру.

Величину α можна визначити тільки для полімерів, які набухають обмежено тому, що за необмеженого набухання зразок полімеру починає розчинятись і маса його зменшується.

На процес набухання впливають:

- температура;
- pH середовища;
- електроліти тощо.

Зміна pH середовища в кислу чи лужну зони від ізоелектричної точки збільшує ступінь набухання. Це пояснюється появою позитивних чи негативних зарядів у частинок і, отже, підвищенням ступеня гідратації. Підвищення гідратації зумовлює розділення високомолекулярних частинок і в простір між ними починає проникати вода; підвищення величини заряду частинок збільшує електростатичні сили відштовхування між ними і порушує цілісність структури полімеру.

Процеси набухання й розчинення можна розглядати як сукупність двох різних явищ: інтенсивне проникнення молекул розчинника в середовище ВМС і утворення в ній сольватів. Набухання звичайно супроводжується збільшенням об'єму ВМС.

Набухання має важливе значення не тільки в природі, але і в життєдіяльності людини, в багатьох виробництвах. Так, проростанню зерна завжди передує його набухання, кулінарна обробка більшої частини продуктів харчування – борошна, круп, овочів, м'яса і т. ін. зводиться, переважно, до процесу набухання.

3. Стійкість розчинів ВМС. Висолювання. Правило Шульце-Гарді. Ліотропні ряди.

Головним фактором стійкості розчинів ВМС є наявність на поверхні частинок сольватної (гідратної) оболонки. При додаванні електролітів у розчини ВМС відбувається десольватація (дегідратація) частинок, при цьому розчин втрачає стійкість – починається відокремлення розчиненої ВМС від розчинника з наступним випаданням її в осад. Цей процес зовні нагадує коагуляцію колоїдного розчину електролітами.

Явище випадіння осаду розчиненої ВМС під дією концентрованих розчинів електролітів отримало назву **висолювання**. До висолювання не застосовне *правило Шульце-Гарді*. При висолюванні головну роль відіграє здатність іонів до сольватації (гідратації), а не їх валентність, як у випадку коагуляції колоїдів.

За силою висолюючої дії аніони і катіони розташували в *ліотропні ряди*:

$$C_2O_4^{2-} \rangle SO_4^{2-} \rangle CH_3COO^- \rangle NO_3^- \rangle CNS^-$$

$$Li^+ \rangle Na^+ \rangle K^+ \rangle Mg^{2+} \rangle Ca^{2+} \rangle Ba^{2+}$$

Багаточисленні дослідження показали, що будь-яка сполука, яка здатна до сольватації (гідратації) розчинником даного ВМС і може знижувати його розчинність, є придатною для висолювання. Тому, висолювання з водних розчинів ВМС можна проводити не тільки електролітами, але й органічними речовинами (спирт, ацетон), які здатні за рахунок гідратації видаляти водну оболонку макромолекул ВМС.

Висолювання має велике практичне значення в цілому ряді технологічних процесів, зокрема, у виробництві барвників і штучних волокон тощо.

Високомолекулярні речовини, які виділені з розчину висолюванням, після відмивання їх від електролітів, можуть бути знову переведені в розчин (явище обернене). Однак, деякі ВМС можуть за певних умов осаджуватися і необернено. Таке необернене осадження ВМС, зокрема білків, при дії концентрованих розчинів кислот та лугів або під впливом температури, променевої енергії, ультразвуку, називається *денатурацією.* При денатурації відбувається не тільки осадження ВМС але і зміна хімічної природи. Білки, внаслідок денатурації, стають нерозчинними і, в більшості випадків, втрачають здатність до набухання.

При зміні pH, температури або додаванні до розчинів ВМС електролітів у кількості, що не вистачає для дегідратації (десольватації) макромолекул, спостерігається явище **коацервації** – розшарування розчину ВМС на два шари: з більшим вмістом ВМС і з меншим. Розчин, що містить більше високомолекулярної речовини, спочатку виділяється у вигляді дрібних крапель, а потім утворюється суцільний шар. Коацервація від висолювання відрізняється тим, що речовина дисперсної фази (ВМС) при коацервації не відокремлюється від розчинника повністю. Коацервація відіграє важливу роль в біологічних процесах, що відбуваються в клітинній речовині.

4. Поліамфоліти. Ізоелектричний стан та ізоелектрична точка білка. Порушення стійкості розчинів ВМС. Тиксотропія. Синерезис.

Численні ВМС містять іоногенні групи: білки, іонообмінні смоли, барвники, розчинний крохмаль, агар-агар і т. ін. Такі сполуки називаються *поліелектролітами*. Поліелектроліти в розчинах здатні дисоціювати на іони. За характером утворюваних іонів поліелектроліти поділяють на три групи:

- Поліелектроліти кислотного типу, що містять групи $–COO^-$ (розчинний крохмаль) або $-OSO_3^-$ (агар-агар).
- Поліелектроліти основного типу, які містять, наприклад, групу $-NH_3^+$. Такі полімери одержують синтетичним шляхом.
- Поліамфоліти – ВМС, які містять і кислотні, і основні групи (білки з групами $–COO^-$ і $-NH_3^+$).

Як відомо, білки побудовані із залишків амінокислот, які з'єднані пептидними зв'язками. Будучи амфолітами, білки у водному середовищі проявляють кислотні:

$H_2N – R – COOH + H_2O \leftrightarrow H_2N – R – COO^- + H_3O^+$,

або основні властивості: $H_2N – R – COOH + HOH \leftrightarrow H_3^+N – R – COOH + OH^-$.

Якщо до розчину білка додати розчин сильної кислоти, то дисоціація карбоксильних груп буде зменшуватися і макромолекула набуде позитивного заряду:

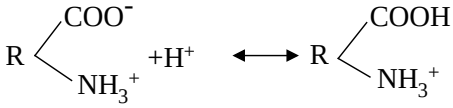
$$H_2N – R – COOH + H^+ + Cl^- \leftrightarrow H_3^+N – R – COOH + Cl.$$

Якщо в розчин білка додати основу, то білок буде виявляти властивості кислоти:

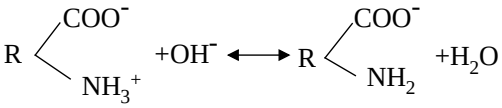
$$H_2N – R – COOH + Na^+ + OH^- \leftrightarrow H_2N – R – COO^- + Na^+ + H_2O.$$

Ізоелектрична точка білка. Заряд білкової молекули в нейтральному середовищі визначається співвідношенням кількості вільних –COOH і $–NH_2$ груп та ступенем дисоціації. Чим більше карбоксильних груп –COOH, тим вищий негативний заряд, і білок буде набувати властивостей слабкої кислоти. Перевага амінних груп надає білку основних властивостей і позитивного заряду.

У кислому середовищі білок заряджається позитивно:



У лужному середовищі – негативно:



Таким чином, заряд білкової молекули залежить від реакції середовища і від співвідношення кількості карбоксильних і амінних груп та їх ступеня дисоціації.

Значення pH, при якому білок знаходиться в ***ізоелектричному стані***, тобто, в такому стані, при якому кількість різнойменних зарядів однакова і його загальний заряд дорівнює нулю, називається ***ізоелектричною точкою*** цього білка. Більшість білків містять 25–30 % дикарбонових амінокислот (глутамінової і аспарагінової) і, звичайно, належать до кислих білків.

Існує невелика група основних білків, з домінуванням вільних $–NH_2$ груп за рахунок підвищеного (до 80 %) вмісту диамінових амінокислот (аргініну, лізину, орнітину, цитруліну). Ізоелектрична точка кислих білків знаходиться в слабокислому, основних – у слаболужному середовищі.

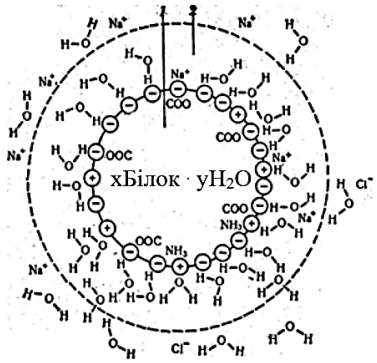


Рис. 24. Схема будови молекули білка у водному розчині, стабілізованому розчином NaCl:
1 – молекула білка; 2 – гідратна оболонка.

Зміна форми макромолекули в залежності від реакції середовища визначає властивості білків. Якщо:

pH < ІЕТ – макромолекула набуває позитивного заряду і при електрофорезі рухається до негативного електроду;

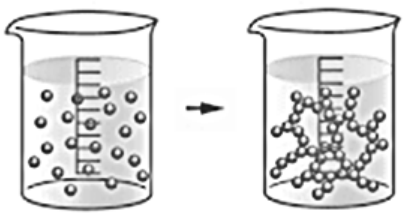
pH > ІЕТ – макромолекула негативна і при електрофорезі рухається до позитивного електроду;

pH = ІЕТ – макромолекула не рухлива.

В ізоелектричній точці розчин білків (як і розчини інших поліамфолітів) має мінімальне значення в'язкості, ступінь набухання, розчинність і заряд. Це дозволяє використовувати залежність даних властивостей від pH розчину для визначення ІЕТ. В умовах ізоелектричного стану білки не рухаються при електрофорезі, характеризуються мінімальною стійкістю, розчинністю, гідратацією, в’язкістю, осмотичним тиском, електропровідністю, ступенем набухання.

Висолювання або драглiння білків найкраще проводити в ізоелектричному стані, в якому білки мають інші властивості, ніж у звичайних умовах, а саме, в ізоелектричному стану білки не рухаються при електрофорезі, характеризуються мінімальною стійкістю, розчинністю, гідратацією, в’язкістю, осмотичним тиском, електропровідністю, ступенем набрякання.

Порушення стійкості розчинів ВМС. Гелі. Розчини ВМС і золі деяких гідрофобних колоїдів здатні за певних умов змінюватись, це призводить до втрати плинності – застуднюванню з утворенням ***гелів.***



Гелі можна уявити як розчини ВМС або колоїдні системи, що втратили плинність внаслідок виникнення в них

внутрішніх структур за рахунок утворення зв'язків (хімічні зв'язки, електростатичне притягання і т. ін.) між молекулами ВМС або колоїдними частинками.

Гелі відіграють важливу роль в практичній діяльності людини та в біологічних процесах, особливо в процесах ґрунтоутворення тому, що в ґрунті колоїди знаходяться переважно в стані гелю. До гелів належать каучук, тісто, хліб, шкіра, тканини рослинного й тваринного походження. Перехід розчинів ВМС і золів у структуровані системи – гелі є оберненим процесом і називається **тиксотропією**.

Тиксотропія – явище достатньо розповсюджене. Наприклад, властивість деяких ґрунтів розм'якшуватися внаслідок механічних дій, обумовлене їх тиксотропністю. Такі ґрунти називають ***плавунами***. (При механічному втручанні зв'язки між частинками ґрунту руйнуються і система набуває плинність. З часом ці зв'язки відновлюються і знову утворюється гель).

Гелям властиве ***старіння***, яке супроводжується, внаслідок збільшення числа зв'язків між частинками дисперсної фази, стискуванням структурної сітки і виділенням деякої частини рідини. Таке явище називається **синерезисом**. Відокремлення з гелю частини рідини при синерезисі супроводжується зменшенням розмірів при збереженні загальної форми системи, що представлено на Рис. 25.

Синерезис – досить розповсюджене явище. Він є однією з причин появи в біологічних тканин (зі збільшенням віку організму) нових якостей – більшої твердості і меншої еластичності. В процесі старіння організму відбувається ущільнення тканин. Це, в свою чергу, впливає на проникність клітинних мембран і цитоплазми. Зниження проникності може порушити обмін речовин між клітиною і навколишнім середовищем.

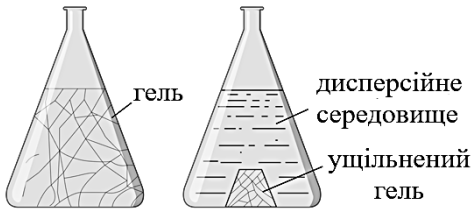


Рис. 25. Явище синерезису геля:
а – гель до синерезису;
б – після синерезису.

В більшості випадків синерезис – небажане явище. Так, основною причиною черствіння хліба вважають синерезис крохмалю, який клейстеризувався в процесі випічки. Небажаний синерезис і при одержанні мармеладу. У мармеладі, в результаті синерезису, може відокремлюватися рідка фаза, мармелад мокне і втрачає свої цінні якісні властивості.

Лабораторна робота І

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РОЗЧИНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ РЕЧОВИНИ

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

Прилади і матеріали:

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

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Термохімія. Тепловий ефект реакції. Наука, що вивчає енергетичні ефекти хімічних реакцій, їх залежність від хімічного складу і будови реагуючих речовин, від умов проведення реакції, називається ***термохімією.*** Термохімію необхідно розглядати як розділ ***термодинаміки.*** Хімічні реакції супроводжуються виділенням або поглинанням енергії. Енергетичні ефекти реакцій виявляються в різних формах: тепловій, механічній, світловій, електричній. Більшість хімічних реакцій супроводжуються виділенням енергії у вигляді теплоти.

Кількість теплоти, що виділяється або поглинається системою в ході процесу в умовах: $V = const$, $T = const$, однаковій температурі початкових речовин та продуктів реакції, і якщо в системі наявна лише робота розширення, називається ***тепловим ефектом реакції*** (ΔH). Запис термохімічного рівняння:

$$C_{(графіт)} + O_{2(Г)} = CO_{2(Г)}, \ \Delta H = -393{,}5 \ кДж.$$

Закони термохімії.

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

Теплові ефекти реакції можна розраховувати за ентальпіями утворення або згорання речовин.

Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою ентальпій утворення продуктів реакції і сумою ентальпій утворення початкових речовин, взятих з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів в рівнянні реакції:

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

У разі використання ентальпій згорання *тепловий ефект* ($\Delta H^0_{х.р.}$) визначають як різницю між сумою ентальпій згорання початкових речовин і сумою ентальпій згорання продуктів реакції, тобто

$$\Delta H^0_{х.р.} = \sum i \cdot \left(\Delta H^0_{зг.}\right)_{поч.} - \sum i \cdot \left(\Delta H^0_{зг.}\right)_{прод.},$$

де i – стехіометричні коефіцієнти.

В термодинаміці тепловий ефект позитивний, якщо енергія поглинається системою, в термохімії – навпаки: $\Delta H^0_{х.р.} < 0$.

Отже, якщо отримане значення $\Delta H^0_{х.р.} > 0$, дана реакція ендотермічна, в протилежному випадку ($\Delta H^0_{х.р.} < 0$), реакцію вважають екзотермічною.

Теплотою (ентальпією) утворення речовини називають тепловий ефект реакції утворення 1 моль речовини з простих речовин.

Теплота (ентальпія) згорання речовини – це тепловий ефект реакції згорання 1 моль речовини до CO_2, H_2O, N_2 та інших продуктів.

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

- Орієнтація молекул розчинника навколо частинок розчиненої речовини та утворення нових іон-дипольних зв'язків.
- Руйнування кристалічної ґратки розчиненої речовини, перехід її у рідкий стан, цей процес є ендотермічним ($\Delta H_{гр.} > 0$).
- Взаємодія окремих молекул розчиненої речовини з утворенням сольватів ($\Delta H_{сольв.} < 0$).

В цілому ентальпія розчинення складається:

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

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

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

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

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

ІІ. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

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

$C_{(т)діамант} + H_2O_{(п)} = CO_{2(г)} + H_{2(г)}$,

S^0: 2,44 188,72 197,91 130,59 Дж/К·моль,

$\Delta S^0_{х.р.} = (S^0_{CO2} + S^0_{H2}) - (S^0_C + S^0_{H2O})$ або

$\Delta S^0_{х.р.} = (197,91 + 130,59) - (2,44 + 188,72) = 137,34$ Дж/К·моль.

Відповідь: Отже, $\Delta S^0_{х.р.} > 0$, реакція може відбуватися самочинно в прямому напрямку.

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

$CH_3OH_{(р)} + 3/2O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(р)}$

ΔG^0: -166,3 0 -394,38 -273,19 кДж/ моль,

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

$\Delta G^0_{х.р.} = [-394,38 + 2\cdot(-237,19)] - (-166,3) = -702,46$ кДж.

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

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

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

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

Отже, зміна ентальпії при розчиненні 10 г солі дорівнює 2,84 кДж. Мольна маса NH_4Cl дорівнює 53,5 г/моль, звідки ентальпія розчинення солі дорівнює:

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

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

Приклад 4. Розрахувати зміну ентальпії реакції:

$C_{(т)} + H_2O_{(п)} \rightarrow CO_{2(г)} + H_{2(г)}$.

З довідника отримуємо величини ΔH^0 реагуючих речовин:

$\Delta H^0_{C02(г)} = -110,5$ кДж/ моль;

$\Delta H^0_{H2O(п)} = -241,83$ кДж/ моль;

$\Delta H^0_{утв.}$ простих речовин (H_2, C) дорівнює нулю.

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

$\Delta H^0_{х.р} = \Delta H^0_{C02} - \Delta H^0_{H2O} = -110,5 - (-241,83) = 131,33$ кДж.

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

Приклад 5. Визначити ентальпію утворення кальцію гідроксиду:

$Ca(OH)_{2(р)} + CO_{2(г)} \rightarrow CaCO_{3(т)} + H_2O_{(р)}$,

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

$Ca(OH)_{2\ (р)} + CO_{2\ (г)} \rightarrow CaCO_{3\ (т)} + H_2O_{\ (р)}$,

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

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

$\Delta H^0_{х.р.} = (\Delta H^0_{CaCO3} + \Delta H^0_{H2O}) - (\Delta H^0_{CO2} + \Delta H^0_{Ca(OH)2})$ або

$-112,14 = (-1491,84) - (-393,5 + \Delta H^0_{Ca(OH)2})$, звідки отримуємо:

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

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

З даного прикладу видно, що теплоту утворення ряду речовин можна визначати за тепловими ефектами реакцій, якщо відома теплота утворення інших речовин, що приймають участь в реакції.

ХІД РОБОТИ

Теплові ефекти реакцій вимірюють в калориметрах. Найпростіший калориметр є судиною Д'юара, яка забезпечена мішалкою, скляною ампулою з пробійником і термометром Бекмана, принципова схема якої представлена на Рис. 26.

І. Визначення сталої калориметра

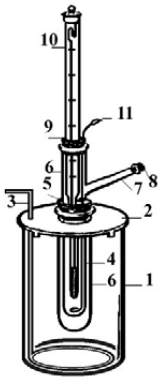


Рис. 26. Схема калориметра:
1 – стакан; 2 – кришка; 3, 11 – мішалки; 4 – «рубашка»; 5, 8, 9 – корки; 6 – пробірка; 7 – боковий відросток; 10 – термометр Бекмана.

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

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

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

де Δt – зміна температури в ході реакції.

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

Таблиця 1

Стандартна ентальпія розчинення деяких речовин у воді

Розчинена речовина	ΔH^0**, кДж/моль**	**Розчинена речовина**	ΔH^0**, кДж/моль**
$KC1O_3$	41,8	NaOH	-42,3
KSCN	25,6	H_2SO_4	-96,0
KNO_3	35,6	$CaCl_2$	-75,5
NaCl	5,0	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	19,1
$NaNO_3$	20,9	Na_2CO_3	-23,5
NH_4Cl	15,5	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	67,8
NH_4NO_3	26,4	Na_2S	6,7
KOH	-55,0	$Na_2S \cdot 9H_2O$	70,0

В даній роботі сталу калориметра K визначаємо за теплотою розчинення калію нітрату. Для цього ретельно розтирають у фарфоровій ступці 7–8 г сухого KNO_3. Зважують приблизно 6±0,01 г.

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

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

1. **Попередній період**. У судину Д'юара наливають 100 мл дистильованої води і закривають корком з укріпленим в ньому термометром Бекмана. Враховуючи, що розчинення калію нітрату відбувається з поглинанням теплоти, термометр Бекмана встановлюють так, щоб меніск ртуті знаходився у верхній його частині. Вимірюють температуру води з точністю до 0,1 ºС. Починають перемішувати воду в калориметрі і кожні 0,5 хвилини спостерігають за температурою, яка змінюється в результаті теплообміну з навколишнім

середовищем. Коли зміни температури в кожні півхвилини стануть майже однаковими, її фіксують з точністю до 0,1 ºС (попередній період).

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

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

4. Запишіть показники термометра в Таблицю 2.

Таблиця 2

Періоди					
Попередній		**Головний**		**Заключний**	
хвилини	***t*, ºС**	**хвилини**	***t*, ºС**	**хвилини**	***t*, ºС**

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

Якщо реакція *екзотермічна* ($\Delta H < 0$), то за початковий момент змішування (t_1) вважають час, при якому спостерігали найнижчу температуру реакційного середовища, а за (t_2) приймаємо час, при якому спостерігали найвищу температуру реакційного середовища. Отже, на середині головного періоду ВС в точці F проводять пряму, паралельну вісі ординат, до перетину з продовженням прямих попереднього і заключного періодів (точки N, M). Відстань між точками перетину N і M показує точну зміну температури.

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

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

де m – наважка KNO_3, г; M – молярна маса KNO_3;

Δt – зміна температури (за графіком);

ΔH^0_{298} – стандартна ентальпія розчинення KNO_3, яка дорівнює 35,62 кДж/моль (довідникові дані).

ІІ. Визначення теплового ефекту розчинення KCl.

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

- попередній період триває 10 хвилин: записується зміна температури при рівномірному розмішуванні розчину протягом 9 хвилин через хвилину;
- головний період – 5 хвилин: процес розчинення солі, на 10-й хвилині засипають сіль у внутрішній стакан і, розмішуючи розчин, спостерігають за зміною температури, продовжуючи відзначати температуру через кожні 0,5 хвилини;
- заключний період – 10 хвилин: проводять фіксацію температури через 1 хвилину.

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

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

де m – наважка KCl; M – молярна маса KCl;

Δt – зміна температури (за графіком);

ΔH – теплота розчинення KCl; K – стала калориметру, Дж/моль·град.

Питання для самоконтролю:

1. Записати аналітичний вираз залежності теплового ефекту реакції:

$$CH_3OH_{(г)} + 3/2O_2 = CO_2 + 2H_2O_{(г)}.$$

2. На яку величину при 298К відрізняється тепловий ефект згорання нафталіну при $P=const$, Q_P від теплового ефекту цієї ж реакції при $V=const$, Q_V?

3. При відновленні 12,7 г купрум(II) оксиду карбоном з утворенням $CO_{(г)}$ поглинається 8,24 кДж теплоти. Знайти ΔH^0_{298} утворення $CuO_{(к)}$.

4. Порівняти ΔH^0_{298} реакції відновлення ферум(III) оксиду різними відновниками при 298К:

а) $Fe_2O_{3(к)} + 3H_{2(г)} \leftrightarrow 2Fe_{(к)} + 3H_2O_{(р)}$;

б) $Fe_2O_{3(к)} + 3CO_{(г)} \leftrightarrow 2Fe_{(к)} + 3CO_{2(г)}$.

5. Відновлення Fe_3O_4 оксидом карбону(II) відбувається за рівнянням:

$Fe_3O_{4(к)} + CO_{(г)} \rightarrow 3Fe_{(к)} + CO_{2(г)}$.

6. Обчислити $\Delta H_{реакц.}$, якщо за стандартних умов:

$\Delta G_{реакц} = 24{,}19$ кДж/моль, $\Delta S_{реакц} = 31{,}34$ Дж/К·моль.

7. Реакцію горіння амоніаку можна представити термохімічним рівнянням:

$4NH_{3(г)} + 3O_{2(г)} \rightarrow 2N_{2(г)} + 6H_2O_{(г)}$; $\Delta H_{реакц.} = 1530{,}28$ кДж.

Обчислити теплоту (ентальпію) утворення $NH_{3(г)}$ якщо відома теплота утворення H_2O: $\Delta H^0_{утв.}\, H_2O_{(г)} = -285{,}84$ кДж/моль.

8. Визначити, при якій температурі почнеться реакція відновлення Fe_3O_4, що відбувається за рівнянням:

$Fe_3O_{4(к)} + CO_{(г)} \rightarrow 3FeO_{(k)} + CO_{2(г)}$; $\Delta H_{реак.} = 34{,}55$ кДж, якщо:

$\Delta S^0_{утв}\, Fe_3O_{4(к)} = 146{,}4$ Дж/К·моль;

$\Delta S^0_{утв}\, CO_{(г)} = 197{,}91$ Дж/К·моль;

$\Delta S^0_{утв}\, CO_{2(г)} = 213{,}65$ Дж/К·моль;

$\Delta S^0_{утв}\, FeO_{(к)} = 54{,}0$ Дж/К·моль.

9. Розрахувати зміну ентропії ΔS^0 реакції, та зробити висновок щодо її напрямку: $2CO_{(г)} + O_{2(г)} = 2CO_{2(г)}$, якщо відомі величини:

$\Delta S^0_{утв}\, CO_{(г)} = 197{,}4$ Дж/К·моль,

$\Delta S^0_{утв}\, O_{2(г)} = 205{,}03$ Дж/К·моль,

$\Delta S^0_{утв}\, CO_{2(г)} = 426{,}0$ Дж/К·моль.

10. Розрахувати тепловий ефект реакції горіння ацетилену:

$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O$, якщо відомо, що при спалюванні 10 л ацетилену (н.у.) виділяється 138,8 кДж теплоти.

11. При якій температурі настане рівновага в системі:

$CO_{(г)} + 2H_{2(г)} \rightarrow CH_3OH_{(р)}$; $\Delta H_{реак.} = -128{,}05$ кДж, якщо:

$\Delta S^0_{утв}\, CO_{(г)} = 197{,}91$ Дж/К·моль;

$\Delta S^0_{утв}\, H_{2(г)} = 130{,}59$ Дж/К·моль;

$\Delta S^0_{утв}\, CH_3OH_{(р)} = 126{,}8$ Дж/К·моль.

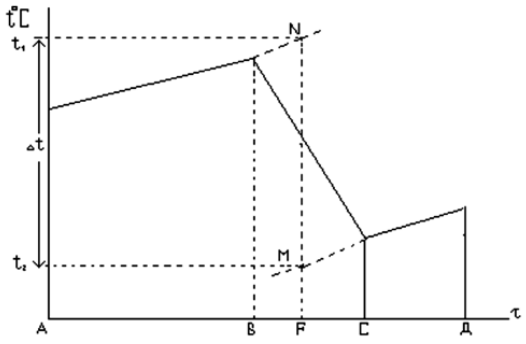


Рис. 27. Зміна температури при розчиненні речовини:
АВ – попередній період; ВС – головний; СД – заключний.

Лабораторна робота ІІ

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ РОЗКЛАДАННЯ ТІОСУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

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

Прилади і матеріали:

1. Пробірки.
2. Штатив-підставка.
3. Термостат.
4. Секундомір.
5. Бюретки.
6. Розчини 0,2М $Na_2S_2O_3$ (в бюретці), 0,2М H_2SO_4 (в бюретці), дистильована вода (в бюретці).

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

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

При вивченні закономірностей протікання хімічних реакції важливе значення має ***енергія активації***. ***Енергією активації*** називається та мінімальна надлишкова енергія, яку необхідно надати молекулам, щоб між ними відбулась хімічна взаємодія.

Методи визначення енергії активації:

- Графічний. Для цього використовують рівняння $\ell nk = A - B/T$, яке при переході до десяткового логарифму матиме вигляд: $\ell gk = -\frac{E}{2{,}303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + \ell gA$.

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

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

$$\ell nk_1 = A - B/T_1;\ \ell nk_2 = A - B/T_2;$$

$$\ell nk_1 - \ell nk_2 = B\left(1/T_2 - 1/T_1\right);\ B = \frac{\ell nk_1 - \ell nk_2}{\left(1/T_2 - 1/T_1\right)}.$$

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

$$E = \frac{R \cdot \left(\ell nk_1 - \ell nk_2\right)}{\left(1/T_2 - 1/T_1\right)}.$$

Для характеристики кінетики хімічних процесів користуються поняттями ***порядку реакції.*** **Порядок реакції** визначається сумою показників ступенів ($a + b$), з якими концентрації всіх вихідних реагентів входять до кінетичного рівняння швидкості хімічної реакції: $\upsilon = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$.

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

$$\upsilon = k \cdot C_A^{n1} \cdot C_B^{n2} \cdot C_C^{n3} \cdot \ldots,$$

де n_1, n_2, n_3 – порядки реакції за компонентами *A, B, C.*

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

$$\upsilon = k^1 \cdot C_A^{na}, \text{ де } k^1 = k \cdot C_B^{nb} \cdot C_C^{nc}.$$

В результаті логарифмування даного рівняння отримаємо рівняння прямої в координатах $\ell n\upsilon - \ell nC_A$: $\ell n\upsilon = \ell nk^1 + n_a \cdot \ell nC_A$. Тангенс кута нахилу цієї прямої дорівнює порядку реакції по речовині *A.* Аналогічно можна визначити порядки реакцій по іншим реагентам.

Визначення енергії активації. Визначення енергії активації реакції виконують шляхом дослідження залежності константи швидкості реакції від температури відповідно рівнянню С. Арреніуса:

$$\ell nk = \ell nA - \frac{E_a}{RT},$$

Будуючи графічну залежність в координатах $\ell n\frac{1}{\Delta\tau}-\frac{1}{T}$, знаходять тангенс кута нахилу прямої до вісі Х, який дорівнює E_a/R. Відповідно до рівняння: $\upsilon = k\cdot C_A^{n1}\cdot C_B^{n2}\cdot C_C^{n3}\cdot....$ при сталих концентраціях реагентів константа швидкості і швидкість реакції прямо пропорційні одна одній. Це значить, що енергію активації хімічної реакції можна визначити графічно із залежності $\ell n\upsilon$ від $\frac{1}{T}$.

ІІ. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

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

Скористаємось правилом Я. Х. Вант-Гоффа:

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

На основі цього рівняння можна записати:

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

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

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

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

Відповідь: температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,5.

Приклад 2. На скільки градусів треба збільшити температуру, щоб швидкість зросла в 27 разів, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3.

За правилом Я. Х. Вант-Гоффа:

$$\frac{\upsilon_2(t_2)}{\upsilon_1(t_1)} = 27;\ \gamma^{\frac{t2-t1}{10}} = 27;\ 3^{\frac{t2-t1}{10}} = 27;\ \frac{t_2-t_1}{10} = 3;\ \Delta t = 30.$$

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

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

$$\frac{\upsilon_2(t_2)}{\upsilon_1(t_1)} = \frac{\tau_1(t_1)}{\tau_2(t_2)};\ \frac{\tau_1(t_1)}{\tau_2(t_2)} = \gamma^{\frac{t2-t1}{10}};\ \frac{16}{\tau_2(t_2)} = 2{,}5^{\frac{200-150}{10}} = 2{,}5^5 = 97{,}65;$$

$$\tau_2(t_2) = 0{,}16 \text{ хв.} = 9{,}8 \text{ сек.}$$

Відповідь: при температурі 200 ºС дана реакція відбудеться за 9,8 секунди.

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

Для розрахунку вихідних концентрацій речовин A і B, враховуємо, що відповідно рівнянню реакції з 3 моль речовини A і 1 моль B утворюється 2 моль речовини C. Оскільки за умовами задачі в кожному літрі системи утворилось 0,008 моль речовини C, то при цьому було витрачено речовини A: $\frac{3 \cdot 0{,}008}{2} = 0{,}012$ моль і речовини B: $0{,}008 : 2 = 0{,}004$ моль. Таким чином, вихідні концентрації речовин A і B дорівнюють:

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

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

Приклад 5. В системі $CO + Cl_2 = COCl_2$ концентрації речовин збільшили: CO від 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацію хлору – від 0,02 до 0,06 моль/л. В скільки разів зросла швидкість прямої реакції?

Запишемо для даної реакції кінетичне рівняння швидкості:

$\upsilon = k \cdot C_{co} \cdot C_{Cl2} = k \cdot 0{,}03 \cdot 0{,}02 = 0{,}0006$ – до зміни концентрації;

$\upsilon = k \cdot 0{,}12 \cdot 0{,}06 = 0{,}0072$ – після збільшення концентрації.

Шляхом ділення $\frac{0{,}0072}{0{,}0006}$ знайдемо, що швидкість реакції зросте у 12 разів.

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

Приклад 6. Розрахувати вихідну концентрацію оксигену, якщо рівноважні концентрації в системі: $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$ дорівнюють: $C_{NO} = 0{,}056$ моль/л; $C_{O2} = 0{,}028$ моль/л. Константа рівноваги дорівнює 22.

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

Виходячи з рівняння реакції, з 1 моль O_2 утворюється 2 моль NO_2. З використанням цього співвідношення можна за кількістю NO_2 знайти кількість O_2, що вступила в реакцію. Таким чином, необхідно знайти рівноважну концентрацію NO_2.

$K_{рівн.} = \frac{C^2_{NO2}}{C^2_{NO} \cdot C_{O2}}$, звідки $C_{NO2} = \sqrt{K_{рів.} \cdot C^2_{NO} \cdot C_{O2}} = 0{,}044$ моль/л.

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

Відповідь: вихідна концентрація O_2 дорівнює 0,05 моль/л.

ХІД РОБОТИ

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

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$$

її отримують безпосередньо при взаємодії натрію тіосульфату і сульфатної кислоти:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_3 + Na_2SO_4,$$
$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ = H_2SO_4.$$

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

$$\upsilon = -\frac{\Delta C_{H2S2O3}}{\Delta \tau} = k \cdot C^{n_{H2S2O3}}_{H2S2O3}.$$

Концентрацію в цьому рівнянні можна знайти за вихідною концентрацією тіосульфатної кислоти з урахуванням зміни об'єму реакційної суміші (внаслідок додавання H_2O і H_2SO_4). Кількість $H_2S_2O_3$, що розклалась, визначають за густиною утвореної суспензії сульфуру. На початку досліду розчин є повністю прозорим. Після появи суспензії сульфуру рідина поступово стає каламутною. Якщо в усіх дослідах відлік часу проводити при однаковій густині сульфуру, то зміну концентрації тіосульфатної кислоти ΔC_{H2S2O3} можна вважати сталою. Внаслідок цього при графічному визначенні порядку реакції і енергії активації замість швидкості реакції можна скористатись пропорційною їй величиною $\frac{1}{\Delta \tau}$ і представити експериментальні дані у координатах $\ell n \frac{1}{\Delta \tau} - \ell n C_{H2S2O3}$ при

визначенні порядку реакції, і в координатах $\ell n\frac{1}{\Delta\tau}-\frac{1}{T}$ при визначенні енергії активації. Для зручності визначення координат точок по вісі $\frac{1}{T}$ їх чисельні значення слід помножити на сталий множник 1000 і побудувати графік у координатах $\ell n\frac{1}{\Delta\tau}-\frac{1000}{T}$.

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

1. За допомогою бюретки налийте у чисту пробірку 3 мл 0,2М розчину тіосульфату натрію, а в другу пробірку – 3 мл 0,2М розчину сульфатної кислоти. Швидко перелийте розчин сульфатної кислоти в пробірку з розчином тіосульфату натрію. В момент злиття розчинів включіть секундомір і перемішайте розчин скляною паличкою, занурivши її 2–3 рази до дна пробірки. Спостерігайте за прозорістю розчину. В момент появи каламуті треба зупинити секундомір і час досліду записати у Таблицю 3.

2. Таблиця 3

№	V, мл			$V_{заг.}$, мл	C_{H2S2O3}, мл	ℓnC_{H2S2O3}	$\upsilon=\Delta\tau, c$	$\frac{1}{\Delta\tau}$	$\ell n\frac{1}{\Delta\tau}$
	0,2M $Na_2S_2O_3$	H_2O	*0,2M* H_2SO_4						
1	3,0	0	3	6					
2	2,5	0,5	3	6					
3	2,0	1,0	3	6					
4	1,5	1,5	3	6					
5	1,0	2,0	3	6					
6	0,75	2,25	3	6					

($\Delta\tau$ – проміжок часу до утворення каламуті, в секундах).

3. Повторіть експеримент з концентрацією $Na_2S_2O_3$ меншою в 0,3 рази. Для цього в пробірку внесіть 2,5 мл розчину тіосульфату натрію і 0,5 мл дистильованої води. Кількість кислоти залиште ту саму. Результати досліду запишіть в Таблицю 3.

4. Повторіть експеримент з концентрацією $Na_2S_2O_3$ меншою в 1,5 рази. Для цього в пробірку внесіть 2,0 мл розчину тіосульфату натрію і 1,0 мл дистильованої води. Кількість кислоти залиште ту саму. Результати досліду запишіть в Таблицю 3.

5. Повторіть експеримент з концентрацією $Na_2S_2O_3$ меншою в 2 рази. Для цього в пробірку внесіть 1,5 мл розчину тіосульфату натрію і 1,5 мл

дистильованої води. Кількість кислоти залиште ту саму. Результати досліду запишіть в Таблицю 3.

6. Повторіть експеримент з концентрацією $Na_2S_2O_3$ меншою в 3 рази. Для цього в пробірку внесіть 1,0 мл розчину тіосульфату натрію і 2,0 мл дистильованої води. Кількість кислоти залиште ту саму. Результати досліду запишіть в Таблицю 3.

7. Експеримент повторіть ще раз, зменшивши концентрацію $Na_2S_2O_3$ в 4 рази. Для цього в пробірку внесіть 0,75 мл розчину тіосульфату натрію і 2,25 мл дистильованої води і 3 мл кислоти. Результати досліду запишіть в Таблицю 3.

На основі даних Таблиці 3 побудувати графік у координатах $\ell n\frac{1}{\Delta\tau} - \ell nC_{H2S2O3}$ при сталій температурі. Визначити за графіком порядок реакції розкладання тіосульфатної кислоти за тангенсом кута нахилу прямої до вісі Х. Зробити висновок про порядок реакції.

<u>Дослід 2.</u> Визначення енергії активації реакції розкладання тіосульфатної кислоти.

1. Налийте в пробірку 1,5 мл приготовленого 0,2М розчину тіосульфату натрію і 1,5 мл води; в іншу пробірку – 3 мл розчину сульфатної кислоти. Швидко перелийте розчин сульфатної кислоти у пробірку і перемішайте його скляною паличкою. В момент зливання розчинів включіть секундомір. Відмітьте час появи каламуті і запишіть його в Таблицю. Запишіть в Таблицю 4 також кімнатну температуру.

Таблиця 4

№	t, °C	$1000/T, K^{-1}$	$\Delta\tau$, с	$\upsilon = 1/\Delta\tau$	$\ell n\upsilon$
1					
2					
3					

2. Приготуйте пробірки з розчинами, як у попередньому досліді. Помістіть пробірки в термостат, який нагрітий до ~30 °С на 5–7 хвилин. Не виймаючи пробірку з тіосульфатом натрію з термостату влийте в неї розчин з пробірки з сульфатною кислотою і перемішайте. Одночасно включіть секундомір і відмітьте час появи каламуті. Температуру і час запишіть в Таблицю 4.

3. Повторіть експеримент при температурі ~40 °С. Занесіть результат у Таблицю 4.

4. Повторіть експеримент при температурі ~50 °С. Температуру і час запишіть в Таблицю 4.

5. Розрахуйте енергію активації і передекспоненційний множник реакції після побудови графіка залежності швидкості реакції $\ell n\upsilon$ від оберненої

температури (*1/T*) на основі даних Таблиці 4. Визначення енергії активації виконайте двома методами:

- За рівнянням $\ell nk = \ell nA - \frac{E_a}{RT}$ використовуючи формулу $E_a = -R\frac{b}{a}$,

де *b* – відрізок прямої на вісі ординат, *a* – відрізок прямої на вісі абсцис.

- За експериментальними значеннями двох сусідніх точок, використовуючи рівняння: $\ell n\frac{k_{\tau 2}}{k_{\tau 1}} = \frac{E}{8{,}314}\cdot\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$, звідки:

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

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

Значення енергії активації знайдіть за формулою: $E_a = \frac{E_{a1} + E_{a2}}{2}$.

Передекспоненційний множник – за формулою: $\ell nA = b$; $A = e^b$. Зробіть висновок за отриманими даними.

Питання для самоконтролю:

1. При деякій температурі рівновага в системі $2NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$ встановилась при таких концентраціях речовин: $[NO_2]$ = 0,006 моль/л; $[NO]$= 0,024 моль/л. Розрахувати константу рівноваги реакції і початкову концентрацію NO_2.

2. При 150 °С реакція відбувається за 16 хвилин. Вважаючи температурний коефіцієнт реакції рівним 2,5, розрахувати за який час закінчиться реакція при температурі 200 °С.

3. Обчислити, в скільки разів зросте швидкість реакції, якщо підвищити температуру на 50К. Температурний коефіцієнт дорівнює 2.

4. Розрахувати швидкість реакції $H_{2(г)} + I_{2(г)} = 2HI_{(г)}$, якщо початкова концентрація водню дорівнює 0,5 моль/л, концентрація йоду 0,2 моль/л. Константа швидкості дорівнює 0,18 л/моль·с.

5. Визначити середню швидкість хімічної реакції, якщо концентрація однієї з реагуючих речовин через 10 с після початку реакції дорівнювала 0,02 моль/л, а через 30 с стала 0,01 моль/л

6. У скільки разів збільшиться швидкість хімічної реакції внаслідок підвищення температури реагенту на 45 °С, якщо γ = 2,5.

7. Яким чином зміниться швидкість реакції: $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, за умови зменшення об'єму газової суміші в три рази при сталій температурі?

8. При нагріванні водню і йоду в закритій посудині до температури 444 °С відбувається така реакція: $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$. Рівноважна суміш за такої температури містить 5,64 моль HI, 0,12 моль I_2 і 5,28 моль H_2. Розрахувати константу рівноваги цієї реакції і вихідну кількість моль водню та йоду.

9. Чому зміна тиску зсуває рівновагу реакції $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ і не впливає на рівновагу реакції $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$. Доведіть це розрахунком зміни швидкостей прямих і обернених реакцій при збільшенні тиску в 2 рази.

10. Вихідні концентрації NO і Cl_2 у гомогенній системі $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ складають, відповідно, 0,5 і 0,2 моль/л. Обчислити константу рівноваги, якщо на момент рівноваги прореагувало до 20 % речовин.

Лабораторна робота ІІІ

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ХРОМУ В ГРУНТОВОМУ РОЗЧИНІ ФОТОЕЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Мета роботи: Освоїти принцип роботи колориметру фотоелектричного концентраційного та набути навичок визначення концентрації іонів в розчинах за калібрувальним графіком.

Прилади і матеріали:

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

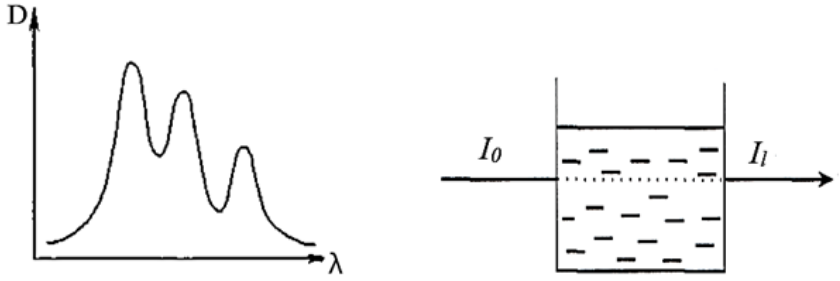
І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Фотометричні методи аналізу базуються на вибірковому поглинанні електромагнітного випромінювання різних ділянок спектру однорідною системою.

Розрізняють ***якісний та кількісний фотометричний аналіз.***

Якісний фотометричний аналіз речовин базується на вивченні спектрів поглинання. Кожній речовині властивий свій характерний спектр, що дозволяє її ідентифікувати. Положення спектру відображує специфічні властивості речовини і дозволяє встановити її природу, а інтенсивність спектральної смуги

пов’язана з кількістю досліджуваної речовини. Для одержання спектру поглинання вимірюють значення оптичної густини Д для різних довжин хвиль і будують графік у координатах Д ~ λ або ε ~ λ (Рис. 28).



а *б*

Рис. 28. Спектр поглинання речовини (а); зміна інтенсивності світлового потоку при проходженні світла через забарвлений розчин (б)

Кількісний фотометричний аналіз базується на застосуванні закону Бугера-Ламберта-Бера для визначення концентрації речовин в розчині, оскільки кожна однорідна система має здатність поглинати електромагнітне випромінювання певних довжин хвиль.

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 більш широкому набору довжин хвиль, але й більшою точністю та селективністю у зв'язку з використанням монохроматичного випромінювання.

Закон Бугера-Ламберта-Бера*: *оптична густина розчину певної товщини поглинаючого шару прямо пропорційна концентрації розчину.

Якщо світловий потік інтенсивністю I_0 (Рис. 28) пропускати через шар речовини (розчину), то частина цього потоку I_a поглинається молекулами речовини і витрачається на зміну електронної, обертальної та коливальної енергії молекул, а частина світла, проходить через шар речовини (розчину) I_l:

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

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

Ламбертом був сформульований закон, який стверджує, що шари речовини однакової товщини завжди поглинають однакову частину падаючого на них світлового потоку. Якщо вважати, що при проходженні через шар речовини даної товщини інтенсивність світлового потоку зменшується в два рази, можна побудувати графічну залежність зниження інтенсивності світлового потоку від товщини шару.

Математично ця залежність виражається рівнянням:

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

де κ – коефіцієнт поглинання, який залежить від природи даної речовини;

ℓ – товщина поглинаючого шару, см.

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

З закону Бугера-Ламберта випливає:

1. Відношення I_l до I_0 не залежить від абсолютної інтенсивності спрямованого світлового потоку.

2. Якщо товщина шару збільшується в арифметичній прогресії, то I_l зменшується в геометричній прогресії.

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

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

Вивчаючи поглинання світла розчинами, Бер встановив, що коефіцієнт поглинання k пропорційний концентрації поглинаючої речовини (C) : $k = \varepsilon \cdot C$. Об'єднуючи закони Бугера-Ламберта і Бера, одержимо рівняння ***основного закону фотометрії – закону Бугера-Ламберта-Бера***:

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

Якщо концентрація C виражена в моль/л, а товщина шару l – в см, то коефіцієнт ε називається *молярним коефіцієнтом світлопоглинання*, він є сталою величиною, яка залежить від λ, природи розчиненої речовини і не залежить від концентрації речовини.

Молярний коефіцієнт світлопоглинання (ε) є мірою поглинальної здатності речовини і є величиною, характеристичною для кожної речовини.

В логарифмічній формі закон Бугера-Ламберта-Бера можна представити:

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

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

$D = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$ – оптична густина. D може приймати значення від 0 до ∞, однак сучасні прилади вимірюють оптичну густину до 2.

З даного рівняння видно, що при C = 1 *моль/л* і l = 1 *см*, ε = Д, тобто молярний коефіцієнт світлопоглинання чисельно дорівнює оптичній густині одномолярного розчину, що знаходиться в кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 *см.*

Величина $\ell g \frac{I_\ell}{I_0} = T$ – ***світлопропускання*** розчину, яка може змінюватись від 0 до 1.

Величини D і T зв'язані між собою співвідношенням: $D = -\ell g T$.

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

У кількісному фотометричному аналізі для визначення концентрації речовини вибирають таку спектральну ділянку (довжину хвилі), при якій світлопоглинання буде максимальним.

Для одержання монохроматичного випромінювання певної довжини хвилі використовують світлофільтри (у КФК-2) або монохроматори (у КФК-3).

Прилади, які використовуються у фотометрії. Методи визначення концентрації речовин. У фотоколориметричних методах для вимірювання інтенсивності забарвлення (світлопоглинання) використовують прилади – *фотоелектроколориметри* (КФК) та *спектрофотометри* (СФ).

Колориметр КФК-2 призначений для вимірів в діапазоні довжин хвиль від 315 до 980 нм, які виділяються за допомогою 11 світлофільтрів (Рис. 29).

Фотометр фотоелектричний КФК-3 призначений для вимірів в діапазоні довжин хвиль від 315 до 990 нм, як диспергуючий елемент в фотометрі застосовується дифракційна решітка (Рис. 30).

Правила роботи на КФК-2

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

2. Встановити необхідний світлофільтр (який вказаний у методиці).

3. Встановити мінімальну чутливість колориметру. Для цього ручку ***чутливість*** встановити в положення «1», ручку ***установка 100 грубо*** – у крайнє ліве положення. Встановити мінімальну чутливість колориметру.

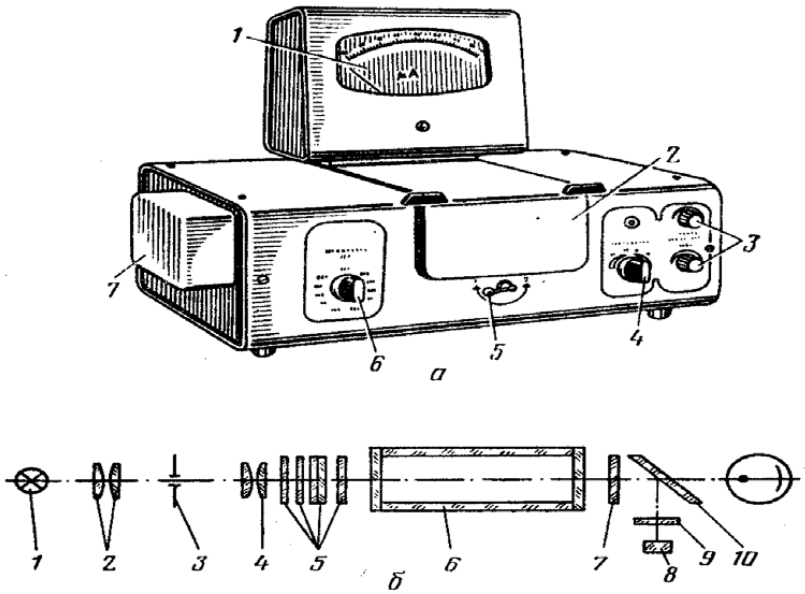


Рис. 29. Колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2

а – **Загальний вид**: 1 – мікроамперметр; 2 – кришка кюветного відділення; 3 – ручка установки посилення (ручка «чутливість»); 4 – перемикач чутливості (Ручка «100» грубо і точно); 5 – перемикач кювет; 6 – перемикач світлофільтрів; 7 – освітлювач.

б – **Принципова оптична схема**: 1 – джерело світла; 2 – конденсатор; 3 – щілина; 4 – об′єктив; 5 – світлофільтри; 6 – кювета; 7 – захисне скло; 8 – фотодіод в області спектру 590–980 нм; 9 – дзеркало; 10 – фотоелемент в області спектру 315–540 нм.

Для цього ручку ***чутливість*** встановити в положення «1», ручку ***установка 100 грубо*** – у крайнє ліве положення. При роботі зі світлофільтрами 315, 364, 400, 440, 490, 540 нм, відзначеними на панелі колориметра чорним кольором, ручку ***чутливість*** встановлюйте в одне з положень «1», «2», «3», відзначених на панелі також чорним кольором. При роботі зі світлофільтрами 590, 670, 750, 870, 980 нм, відзначеними на панелі колориметра червоним кольором, ручку ***чутливість*** встановлюйте в одне з положень «1», «2», «3», відзначених на панелі також червоним кольором.

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

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

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

7. Ручками ***чутливість*** і ***установка 100 грубо*** і ***точно*** встановить відлік «0» за шкалою колориметра.

8. Обертанням ручки кювето тримача, кювету з контрольним розчином замінити кюветою з досліджуваним розчином.

9. Зніміть відлік за шкалою «Д» колориметра в одиницях оптичної густини.

Правила роботи на КФК-3

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

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

3. У світловий пучок встановити кювету з розчинником.

4. Встановити рукояткою необхідну довжину хвилі, на якій будуть зроблені виміри оптичної щільності розчину. Довжина хвилі висвітиться на верхньому світловому табло.

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

6. Відкрити кришку кюветного відділення і натиснути клавішу «НУЛЬ», закрити кришку, натиснути клавішу «Е».

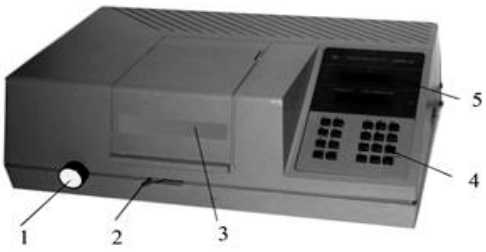


Рис. 30. Фотометр фотоелектричний КФК-3:
1 – ручка настройки довжин хвиль;
2 – перемикач кюветного відділення;
3 – кришка кюветного відділення;
4 – клавіатура управління;
5 – цифрове табло.

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

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

1. *Метод стандартів (метод порівняння).* Вимірюється оптична густина даного $Д_x$ і стандартного $Д_{ст}$ розчинів при однаковій товщині поглинаючого шару (кювети). Застосувавши основний закон світлопоглинання, одержимо:

$$Д_x = \varepsilon \cdot \ell_x \cdot C_x \text{ і } Д_{ст} = \varepsilon \cdot \ell_{ст} \cdot C_{ст}, \text{ звідки } C_x = \frac{Д_x \cdot C_{ст}}{Д_{ст}}.$$

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

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

Звідки, після незначних перетворень, одержимо:

$$C_x = \frac{Д_x \cdot C_a}{Д_{x+a} - Д_x}.$$

3. *Метод калібрувального графіка.* Вимірюють оптичну густину $Д_1$, $Д_2$, $Д_3$ і т. ін. серії стандартних розчинів з відомими концентраціями C_1, C_2, C_3 і будують графік залежності $Д$ від C, який є прямою лінією. Вимірюють оптичну густину розчину $Д_x$ і за допомогою побудованого калібрувального графіка знаходять значення C_x (Рис. 31).

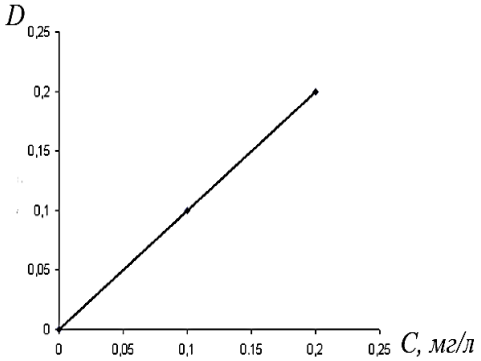


Рис. 31. Калібрувальний графік для визначення концентрації речовин

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

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

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

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

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

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

Розрахуємо молярну концентрацію розчину за формулою:

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

З формули для визначення оптичної густини, знайдемо товщину кювети:

$$\ell = \frac{D}{\varepsilon \cdot C} = \frac{0{,}43}{4 \cdot 10^2 \cdot 0{,}00026} = 4{,}13 \approx 4 \text{ см.}$$

Відповідь: оптимальна товщина кювети – 4 см.

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

Знайдемо величину молярного коефіцієнту світлопоглинання, який є характеристичною величиною для кожної речовини: $\varepsilon = \frac{D}{C \cdot \ell} = \frac{0{,}6}{5 \cdot 3} = 0{,}04$.

Розрахуємо концентрацію невідомого розчину:

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

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

ХІД РОБОТИ

I. Підготовчий етап.

1. *Приготування робочого розчину хрому* Cr^{6+}. Робочий розчин хрому готують зі стандартного розчину калію біхромату $K_2Cr_2O_7$ таким чином: в мірну

колбу на 50 мл піпеткою вносять 5 мл стандартного розчину і доводять об'єм розчину дистильованою водою до позначки, після чого ретельно перемішують. Стандартний розчин містить 0,1 г/л Cr^{6+}, а робочий – 0,01 г/л Cr^{6+}.

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

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

Таблиця 5

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

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

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

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

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

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

Питання для самоконтролю:

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

2. Знайти молярну концентрацію розчину комплексної сполуки алюмінію з алюміноном ($\varepsilon = 1{,}7 \cdot 10^3$), оптична густина якого дорівнює 0,62 ($\ell = 0{,}5$ см).

3. Досліджуваний розчин має оптичну щільність 0,9 при вимірюванні у кюветі з товщиною шару – 5 см. Чому дорівнює його концентрація, якщо стандартний розчин, який містить 5 мкг/мл цієї ж речовини, має оптичну щільність 0,6 при вимірюванні в кюветі з товщиною шару – 3 см?

4. Знайти оптимальну товщину поглинаючого шару (кювету) для фотометрування забарвленого розчину солі феруму з молярним коефіцієнтом світлопоглинання ε, рівним $4 \cdot 10^3$ при концентраціях: 1) 2 мг заліза в 50 мл і 2) 0,05 мг заліза в 50 мл. Оптимальне значення оптичної щільності дорівнює 0,43.

5. Світлопоглинання досліджуваного розчину дорівнює 62,3 %. Яка оптична щільність даного розчину?

6. Який коефіцієнт поглинання має 0,25М розчин з поглинаючим шаром 10 см і світлопропусканням 90%?

7. Розрахуйте найменшу концентрацію розчину, яку можна визначити фотоелектроколориметричним методом, якщо товщина кювети 5 см, Д = 0,01, $\acute{\varepsilon} = 5 \cdot 10^4$.

8. Визначити молярний коефіцієнт світлопоглинання забарвленого розчину, якщо відомо, що при проходженні світла через шар розчину товщиною 5 см, початкова інтенсивність світлового потоку зменшилася в 5 разів.

9. Розчин з концентрацією Fe^{3+} 2,00 мг/л, має оптичну щільність 0,285, виміряну в кюветі 2 см. Розрахувати молярний коефіцієнт світлопоглинання досліджуваного розчину.

10. За даними колориметричного визначення побудуйте калібрувальний графік і розрахуйте концентрацію іонів Cu^{2+} в аміачному розчині (досліджуваний і стандартний розчини готовились в однакових умовах при λ = 620 ммк). Оптична щільність досліджуваного розчину 0,048.

$C_{Cu(NH3)4}$, мг/л	20	30	40	50
Д	0,038	0,058	0,082	0,101

Лабораторна робота IV

ВИМІРЮВАННЯ ІНТЕНСИВНОСТІ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ РОЗЧИНУ РИБОФЛАВІНУ

Мета роботи: Засвоїти принцип роботи фотометра лабораторного (ЛМФ) та набути навичок визначення концентрації речовини за інтенсивністю люмінесценції.

Прилади і матеріали:

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

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Люмінесцентний спектральний аналіз. Люмінесцентним аналізом називається сукупність методів аналізу, заснованих на спостереженні явища люмінесценції. *Люмінесценція* – це світіння атомів, молекул, іонів і інших більш складних комплексів, яке виникає в результаті електронного переходу в цих частинках при їхньому поверненні зі збудженого стану в нормальний.

Розрізняють якісний та кількісний люмінесцентний аналіз. Перевагою люмінесцентного хімічного аналізу, в порівнянні з іншими фізико-хімічними методами, є його висока чутливість, завдяки чому люмінесцентний метод в останні роки одержує широке використання.

Якісний люмінесцентний аналіз базується на дослідження спектрів люмінесценції. ***Спектр люмінесценції*** речовини – це залежність інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі або частоти випромінювання.

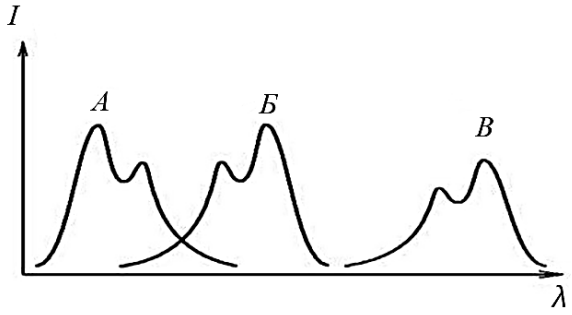


Рис. 32. Спектри поглинання (А), флуоресценції (Б) і фосфоресценції (В) однієї речовини

Висока чутливість визначення, широкий діапазон (іноді до 4 порядків) концентрацій при високій відтворюваності результатів аналізу визначають поширене використання *люмінесцентного методу аналізу.* Методи, засновані на власній люмінесценції речовин, більш селективні, ніж методи визначення елементів, які потребують використання органічних реагентів. Люмінесцентний метод застосовують для визначення невеликих концентрацій різних речовин (10^{-8}–10^{-4} *моль/л*), зв'язаних у люмінесціюючий комплекс у різних об'єктах дослідження.

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

$$I_Л = k \cdot C .$$

Для кількісного визначення речовин за методом люмінесценції використовують ділянку спектру від 100 до 600 нм.

Для визначення концентрації речовини використовують метод калібрувального графіка, який будують в координатах $I_л - C$.

Прилади для люмінесцентного аналізу.

Найпростішим приладом для лабораторного люмінесцентного аналізу є **лабораторний фотометр ЛМФ 72 М.1** (Рис. 33–34). Фотометр призначений для вимірювання коефіцієнта пропускання і оптичної густини забарвлених розчинів в спектральному діапазоні 365–750 нм. Фотометр може бути використаний для визначення концентрації органічних і неорганічних речовин в розчинах в двох режимах роботи: після попереднього градуювання фотометра за набором розчинів з відомою концентрацією досліджуваних речовин і наступною побудовою калібрувального графіка; з прямим відліком концентрації досліджуваних речовин при роботі фотометра, як концентратомера; як індикатор при проведенні нефелометричного і флуориметричного титрування.



Рис. 33. Фотометр лабораторний ЛМФ 72 М.1.

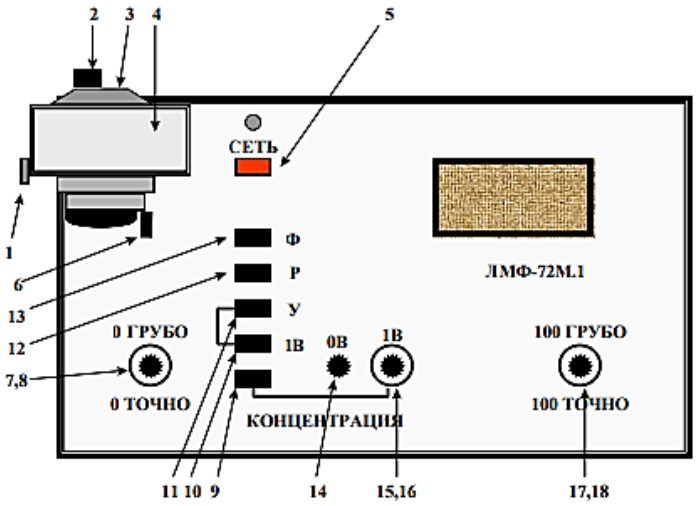


Рис. 34. Загальний вигляд фотометра ЛМФ 72 М.1:

1 – ручка діафрагми; 2 – змінний світлофільтр; 3 – кришка вимірювальної камери; 4 – вимірювальна камера; 5 – кнопка вмикання приладу; 6 – ручка кюветотримача; 7 – ручка точної установки «0»; 8 – ручка грубої установки «0»; 9 – кнопка вмикання концентрації; 10 – кнопка вмикання діапазону від 0 до1,0 В; 11 – кнопка «У»; 12 – кнопка вмикання розширення шкали; 13 – кнопка вмикання приладу в режимі нефелометрії і флуориметрії; 14 – ручка установки «0» за шкалою оптичної густини (В); 15 – ручка установки «100» за шкалою 1 В; 16 – ручка установки значення концентрації; 17 – ручка точної установки «100»; 18 – ручка грубої установки «100».

Принцип дії фотометру. Фотометр виконаний за однопроменевою оптичною схемою з модуляцією світлового потоку. Оптична схема фотометру представлена на Рис. 35. Світловий потік від лампи розжарювання 1 типу КГМ 6,3–1,5 формується за допомогою конденсора 2 і об'єктиву 3 і прямує через регульовану щілисту діафрагму 4 на модулятор 5. Модульований світловий потік, після проходження через змінний інтерференційний або абсорбційний світлофільтр 6, тепловий світлофільтр 7, одну з двох кювет 8 (вимірювальну або порівняння), потрапляє на фотоелемент абсорбціометричного каналу 11, який розташований на оптичній осі. При роботі в нефелометричному та флуориметричному режимі розсіяне світло або випромінювання люмінесценції потрапляє на фотоелемент флуориметричного каналу. При вимірюванні відносної інтенсивності люмінесценції за допомогою світлофільтру абсорбції 9 виділяється спектральна смуга, що відповідає спектральному складу випромінюванню люмінесценції.

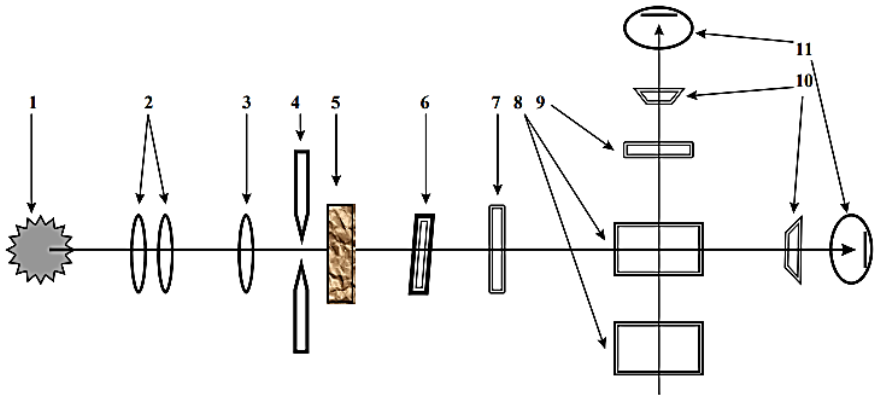


Рис. 35. Оптична схема фотометру ЛМФ - 72 М.1:

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

У вимірювальній камері фотометру є кюветний відсік, в якому встановлений поворотний столик. На поворотний столик встановлюються тримачі плоскопаралельних скляних кювет, а також тримач проточних мінікювет. Поворотний столик має три фіксовані положення кюветотримача:

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

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

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

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

1. Провести калібрування фотометру за схемою відносної інтенсивності світлорозсіювання:

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

3. Заповнити плоскопаралельні кювети розчинами з концентраціями, які дорівнюють нижній (дистильована вода, робоча кювета) і верхній (стандартний розчин, кювета порівняння) межам обумовлених концентрацій.

4. Встановити кюветотримач у положення «0», зняти кришку з вимірювальної камери, встановити робочу кювету в ліве, а кювету порівняння – в праве положення кюветотримача, закрити кюветний відсік кришкою. Натиснути кнопку «Ф».

5. Встановити кюветотримач у положення «И» і ручкою «0-точно» встановити на цифровому табло показник «0,000» (±0,002).

6. Встановити кюветотримач у положення «100» і ручкою «Діафрагма» і «100–точно» встановити на цифровому табло показник «1,000 (±0,002)».

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

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

9. Заповнити кювету дослідним розчином з найменшою концентрацією. Попередньо промити кювету дистильованою водою, стінки кювети необхідно протерти фільтрувальним папером. Встановити її в кюветотримач. Встановити кюветотримач у положення «100». Зняти показники в одиницях шкали фотометру.

10. Повторити аналогічні операції для виміру інтенсивності наступних розчинів.

Сучасні фотометри та фотоколориметри забезпечують високочутливі і стабільні вимірювання в ультрафіолетовій і видимій ділянках спектра. Прилади застосовуються для проведення різних досліджень в наукових лабораторіях, у тому числі біотехнологічних промислових лабораторіях, екології, медицині тощо, і дозволяють проводити вимірювання спектрів поглинання (пропускання) рідких і твердих зразків.

ІІ. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

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

За умовами задачі відомо, що:

ℓ_1 = 1 см, ℓ_2 = 10 см, I_0 = 1,0 I_1 = 0,9. Необхідно знайти I_2.

$$\ell g\frac{I_0}{I_1} = k\ell_1;\ k = \frac{\ell g\frac{I_0}{I_1}}{\ell_1} = \frac{\frac{1}{0{,}9}}{1} = \ell g1{,}111\ ;$$

$$\ell g\frac{I_0}{I_2} = k\ell_2 = \ell g1{,}111\cdot 10 = 0{,}0457\cdot 10 = 0{,}457\,;$$

$$\ell g\frac{I_0}{I_2} = 0{,}457\ ;\ -\ell gI_2 = 0{,}457;\ \ \ell gI_2 = -0{,}457 = -1{,}5430\ ;\ I_2 = 0{,}349.$$

Відповідь: Інтенсивність світла буде дорівнювати 0,349.

Приклад 2. Для люмінесцентного визначення рибофлавіну (вітаміну B_2) у харчовому продукті методом добавок, 0,2 г продукту розчинили і, після відповідної обробки, виміряли інтенсивність люмінесценції отриманого розчину, яка дорівнювала 0,30. Після додавання стандартного розчину, що містить 17 мкг вітаміну B_2, інтенсивність люмінесценції збільшилася до 0,50 ($I_{x+cm.}$). Визначити вміст вітаміну B_2 у продукті, якщо інтенсивність люмінесценції холостого розчину $I_0 = 0{,}06$.

Розрахунок результатів люмінесцентного аналізу за методом добавок виконують за формулою:

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

де X – вміст досліджуваної речовини, %;

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

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

g – наважка аналізованого зразка, г.

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

Відповідь: вміст вітаміну B_2 у продукті становить $1{,}06\cdot 10^{-2}$ %.

ХІД РОБОТИ

Рибофлавін (вітамін B_2) міститься в м’ясі і м’ясних продуктах, яєчному жовтку та в інших харчових продуктах. У нейтральних водних розчинах рибофлавін флуоресціює жовто-зеленим світлом, у кислому середовищі утворюється люмінофор, що флуоресціює голубим світлом. Для запобігання утворення люмінофору при виконанні аналізу, розчини необхідно захищати від дії світла.

- Вміст ампули зі стандартним розчином рибофлавіну, 1 мл, внести в мірну колбу на 100 мл, об'єм розчину довести дистильованою водою до мітки; 1 мл приготовленого розчину містить 0,01 мг рибофлавіну.
- З приготовленого розчину рибофлавіну з концентрацією 0,01 мг/мл відбирають 10 мл і вносять у мірну колбу на 100 мл, доводять дистильованою водою до мітки, перемішують; 1 мл цього розчину містить 0,0001 мг рибофлавіну, його використовують у подальшій роботі.
- Для побудови графіка готуємо розчини з різним вмістом рибофлавіну (B_2). У 5 мірних колб на 100 мл за допомогою бюретки послідовно вносять 0, 2, 4, 6, 8 мл розчину рибофлавіну з концентрацією 0,0001 мг/мл. Додають дистильовану воду до мітки, перемішують, одержують серію розчинів з концентрацією рибофлавіну 0, 0,0002, 0,0004, 0,0006, 0,0008 мг/мл, відповідно.
- Вимірюють відносну інтенсивність світлорозсіювання або люмінесценції на лабораторному приладі – фотометрі ЛМФ – 72 М.1.
- За отриманими даними будують графік у координатах: *I–C*, де *I* – інтенсивність люмінесценції розчину рибофлавіну (вісь ординат), С – концентрація рибофлавіну в 100 мл розчину (вісь абсцис). Висновок.

Питання для самоконтролю:

1. Види люмінесценції залежно від енергії збудження, природи виникнення.
2. Побудуйте спектри поглинання, збудження та флуоресценції будь-якої речовини. Поясніть їх взаємне розташування.
3. Природа флуоресценції та фосфоресценції. Поясніть відмінності із залученням діаграми А. Яблонського.
4. Явище флуоресценції. Спектри флуоресценції, квантовий вихід флуоресценції, час життя флуоресценції. Фактори, що впливають на інтенсивність флуоресценції. Спектр люмінесценції, чим він визначається і як враховується при люмінесцентному визначенні речовин?
5. Закон Стокса-Ломеля. Закон Вавилова. Вибір довжини хвилі збуджуючого світла.
6. Що називають «концентраційним гасінням» флуоресценції і як це явище враховують при люмінесцентному визначенні речовин?
7. Для люмінесцентного визначення алюмінію методом добавок 0,2 г речовини розчинили і, після відповідної обробки, виміряли інтенсивність люмінесценції отриманого розчину, що містить 50 мкг алюмінію. Інтенсивність люмінесценції збільшилася до $I_{x+ст} = 0,90$. Визначити процентний вміст алюмінію в зразку, якщо інтенсивність люмінесценції холостого розчину $I_0 = 0,05$.

8. Після припинення опромінювання речовини інтенсивність її флуоресценції зменшилась у 10 разів за 0,1 с. Розрахуйте середній час життя збудженого стану її молекули.

9. Концентрацію речовини визначають люмінесцентним методом, вимірюючи інтенсивність люмінесценції при 490 нм в кюветі товщиною 5 см. Чому дорівнює оптична густина $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л розчину речовини при цій довжині хвилі, якщо її порогова концентрація дорівнює $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л?

10. Для флуориметричного визначення Родаміну 6Ж у досліджуваному розчині об'ємом 25 мл з невідомою концентрацією C_x приготували 5 еталонних розчинів з концентрацією C_i (i = 1, 2, 3...), виміряли інтенсивність $I_{лм}$ люмінесценції (у відносних одиницях) і отримали наступні результати:

C_i, мкг/мл	0,04	0,08	0,12	0,16	0,20
$I_{лм}$	16	32	48	64	80

Виміряна за ідентичних умов I_x досліджуваного розчину дорівнює 40 відн. од. За результатами, наведеними у Таблиці, побудуйте калібрувальний графік у координатах $I_{лм} = f(C_i)$. За використанням калібрувального графіка і стандарту розрахуйте концентрацію та вміст (мкг/мл та мкг) Родаміну 6Ж у досліджуваному розчині. (Відповідь: 0,10 мкг/мл, 2,5 мкг).

Лабораторна робота V

ВИЗНАЧЕННЯ БУФЕРНОЇ ЕМНОСТІ ҐРУНТОВОГО РОЗЧИНУ

Мета роботи: Засвоїти принцип роботи pH-метру лабораторного (pH-150M) і набути навичок виконання розрахунків буферної ємності ґрунтового розчину.

Прилади і матеріали:

1. pH-метр лабораторний, pH-150M.
2. Технічні терези, ВТ-200.
3. Ґрунт.
4. Бюретки, 25 мл – 2 шт.
5. Піпетки, 20 мл – 2 шт.
6. Стакан, 100 мл – 6 шт.
7. Колба, 250 мл з корком.
8. Циліндр, 100 мл, 50 мл.
9. Промивна склянка з дистильованою водою.

10. Лійка скляна.
11. Фільтрувальний папір.
12. Розчини 0,1н HCl і 0,1н NaOH.

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Реакцію середовища характеризують за допомогою водневого показника, ***pH***, який є від'ємним логарифмом концентрації іонів гідрогену:

$$pH = -\ell gC_{H^+}$$

Для абсолютно чистої води при 22 °С pH = 7, для кислих середовищ pH < 7, а для лужних pH > 7. Реакцію середовища в розчинах будь-яких слабких одноосновних кислот можна визначити за формулою:

$$pH = -1/2\ell gK_{дис.к-ти} - 1/2\ell gC_{к-ти},$$

а будь-яких однокислотних основ за формулою:

$$pH = 14 + 1/2\ell gK_{дис.лугу} + 1/2\ell gC_{лугу}.$$

Буферні системи – це суміші, до складу яких входять розчини слабких кислот та їхніх солей із сильними основами або слабких основ та їхніх солей із сильними кислотами, які здатні протидіяти зміщенню pH при додаванні до них невеликих кількостей сильних кислот або лугів, а також при розбавленні їх водою.

Діапазон**,** в якому виявляється буферна дія, називається ***буферною ємністю.*** Буферну ємність можна виразити кількістю грам-еквівалентів сильної кислоти або лугу, які потрібно додати до 1 л буферного розчину, щоб зсунути значення pH на одиницю:

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

де B – буферна ємність;

C – концентрація доданої сильної кислоти або лугу;

V – об'єм доданої сильної кислоти або лугу;

pH_0 та pH_1 – початкове і кінцеве значення водневого показника буферного розчину;

$V_{буф.}$ – об'єм буферного розчину.

Розрахунок pH буферних систем. Якщо буферна система складається з *слабкої кислоти та її солі*, розрахунок pH виконуємо за рівнянням:

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

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

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

Якщо буферна система складається з *слабкої основи та її солі*, для розрахунку pH використовуємо рівняння:

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

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

Методи визначення pH розчинів:

1) колориметричний метод визначення pH (за допомогою індикаторів);

2) потенціометричний метод визначення pH.

Потенціометричний метод визначення pH розчинів є найбільш точним. Він заснований на вимірюванні ЕРС гальванічної пари, в якій один електрод є вимірювальним, потенціал якого залежить від концентрації іонів гідрогену (водневий, хінгідронний, скляний електрод), інший – електрод порівняння (хлорсрібний, каломельний та ін.), потенціал якого не змінюється і не чутливий до іонів розчину. У лабораторних умовах величину pH розчинів вимірюють з допомогою різного типу pH-метрів, найчастіше, pH-150 M (Рис. 36).

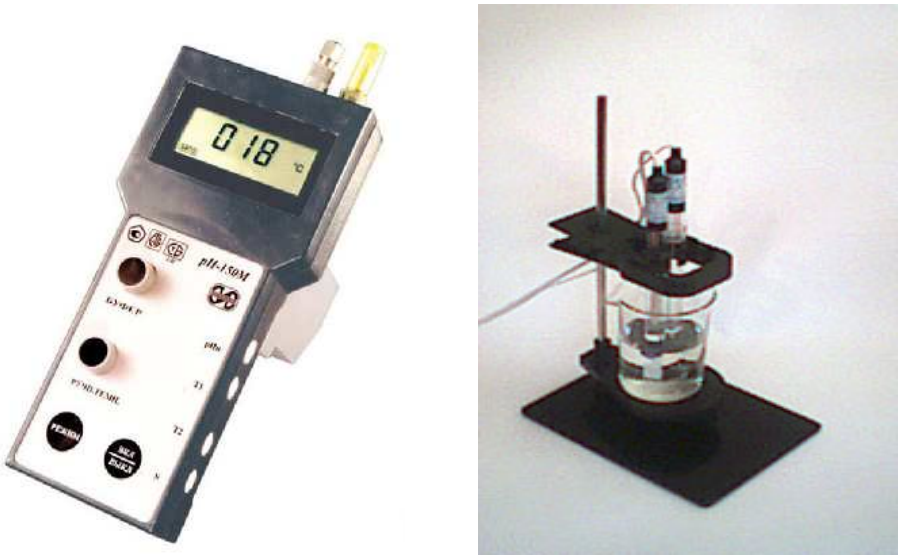


Рис. 36. pH метр лабораторний (pH-150 M)

Правила роботи на pH-метрі pH-150M:

1. Час встановлення робочого режиму 15 хвилин.

2. Перед початком роботи необхідно перевірити працездатність приладу. Для цього використовують буферні розчини з pH = 4,00 та pH = 9,225 (ДГСТ 4.134-98). Перевірка виконується таким чином:

- занурити електрод в перший буферний розчин, pH якого дорівнює 4,00. Зафіксувати показники з точністю ±0,05. Обертаючи вісь резистора «БУФЕР», встановити на індикаторі значення, яке дорівнює pH даного розчину;
- промити електрод дистильованою водою, осушити фільтрувальним папером та занурити електрод у другий розчин. У випадку відхилення показників від значення 9,225 більш ніж ±0,5, обертанням вісі резистора S на бічній панелі приладу, встановити на індикаторі значення, що відповідає pH даного розчину.

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

4. Занурити електрод та автоматичний термокомпенсатор у невідомий розчин. Час встановлення показників не менше 3 хвилин. Зафіксувати показники. Аналогічно, виконати всі необхідні виміри.

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

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

$$[ГВК]Ca^{2+} + 2HCl = [ГВК]2H^{+} + CaCl_2$$

При дії на ґрунт лугом відбувається обмін іонів гідрогену ґрунту на катіони лугу, в результаті чого вони нейтралізуються. Лужна буферність властива кислим ґрунтам:

$$[ГВК]2H^{+} + Ca(OH)_2 = [ГВК]\ Ca^{2+} + H_2O.$$

Таким чином, ГВК є регулятором концентрації ґрунтового розчину. Буферна здатність ґрунтів буде тим вищою, чим більша їх поглинальна ємність. На буферні властивості ґрунтів великий позитивний вплив здійснює бікарбонат кальцію. Величина (діапазон) буферності залежить від вмісту в ґрунті тонкодисперсних частин. Глинисті ґрунти мають високу буферну ємність, піщані – майже не мають її. Явище буферності має важливе значення для хімічної меліорації ґрунтів та застосування мінеральних добрив. Буферність ґрунту дає можливість рослинам пристосовуватися до умов середовища. Посилення росту рослин призводить до розвитку біологічної поглинальної здатності ґрунтів і збагаченню їх необхідними для рослин елементами живлення.

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

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

Рівняння дисоціації: $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO^-_3$;

$pH = -\ell g a_{H^+}$; $a_{H^+} = C_{H^+} \cdot f_{H^+}$.

Іонна сила розчину:

$\mu = 1/2(C_{H^+} \cdot Z^2_{H^+} + C_{NO_3^-} \cdot Z^2_{NO_3^-}$ = 1/2 (0,1 · 1 + 0,1 · 1) = 0,1.

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

a_{H^+} = 0,1 · 0,78 = 0,078 = 7,8 · 10^{-2};

pH = -lg 7,8 · 10^{-2} = 2 – lg 7,8 = 2 – 0,89 = 1,11.

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

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

Приклад 2. Обчислити pH 0,1н розчину оцтової кислоти, константа дисоціації оцтової кислоти К = 1,85 · 10^{-5}.

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

pH = -½ lg(1,85 · 10^{-5}) – ½ lg0,1 = ½· 4,73 + ½ · 1 = 2,86.

Відповідь: pH розчину оцтової кислоти дорівнює 2,86.

Приклад 3. Розрахувати pH розчину, який складається з 6 мл 0,1н розчину CH_3COOH та 4 мл 0,1н розчину CH_3COONa. Константа дисоціації оцтової кислоти $К_{CH3COOH}$ = 1,85 · 10^{-5}.

За рівнянням для визначення pH буферних систем знайдемо:

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

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

Відповідь: pH розчину дорівнює 4,55.

ХІД РОБОТИ

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

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

3. Провести виміри з дистильованою водою замість ґрунтового розчину, як описано вище. Отримані дані занести в Таблицю 6.



Рис. 37. Електронні лабораторні ваги ТВЕ-0,21-0,001-а

Таблиця 6

Розчин	**Об'єм розчину, мл**	**pH розчину**	**Об'єм і конц. доданого реактиву**	**pH р-ну після додавання реактиву**	$C_{н+}$	B
Дистильована вода	40					
Дистильована вода	40		1 мл 0,1н HCl			
Дистильована вода	40		1 мл 0,1н NaOH			
Ґрунтовий розчин	40					
Ґрунтовий розчин	40		1 мл 0,1н HCl			
Ґрунтовий розчин	40		1 мл 0,1н NaOH			

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

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

де B – буферна ємність за кислотою або лугом;

N – концентрація кислоти або лугу;

V_1 – об'єм доданого розчину кислоти або лугу;

V – об'єм буферного розчину;

pH_1 – pH ґрунтового розчину до додавання кислоти або лугу;

pH_2 – pH ґрунтового розчину після додавання кислоти або лугу.

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

Питання для самоконтролю:

1. Визначити показник pH розчину CH_3COOH, якщо концентрація кислоти дорівнює 0,15 моль/л, а ступінь дисоціації $\alpha = 1,2$ %. Розрахувати значення C_{H+}, C_{OH-} і pOH даного розчину.

2. На прикладі амонійного буферного розчину показати, чому не відбувається зміна pH при додаванні невеликої кількості сильної кислоти або лугу.

3. Скільки мілілітрів 0,1н розчину NH_4OH необхідно додати до 20 мл 0,2н розчину NH_4Cl, щоб отримати буферний розчин з pH = 9,8. $K_{дис.NH4OH} = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

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

5. Визначити показник pH розчину $Ba(OH)_2$, молярна концентрація якого дорівнює 0,0256 моль/л, а ступінь дисоціації становить 79 %.

6. Розрахувати буферну ємність розчину за кислотою, якщо при титруванні 10 мл розчину витрачено 5,3 мл розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією 0,1 моль/л на зменшення pH від 4,1 до 3,3?

7. Обчислити pH ацетатного буферного розчину, приготовленого з 250 мл розчину натрій ацетату, концентрація якого дорівнює 0,1 моль/л і 300 мл розчину оцтової кислоти, концентрація якої 0,15 моль/л. $K_{дисCH3COOH}$ дорівнює $1,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

8. Яке значення pH має буферний розчин, який складається з однакових об'ємів і однакової концентрації розчинів NH_4OH і NH_4Cl. $K_{дисс\ NH4OH} = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

9. Обчислити pH 0,01н розчину KOH, вважаючи його дисоціацію повною.

10. Розрахувати молярну концентрацію і pH розчину гідроксиду калію, вважаючи його дисоціацію повною, якщо відомо, що в 1 л розчину міститься 0,28 г KOH.

Лабораторна робота VI

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

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

Прилади та матеріали:

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

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

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

Для визначення pH в діапазоні 1–14 найбільш придатним вимірювальним електродом вважають *скляний електрод,* який функціонує як оборотний до іонів H^+ (електрод з водневою функцією).

Слабка електропровідність скляної мембрани і великий внутрішній опір є недоліками скляних електродів. Тому, для вимірювання ЕРС, використовують електронні потенціометри, які називають pH-метрами. В лабораторних умовах величину pH розчинів вимірюють за допомогою ізомерів або pH-метрів типу pH-121 (Рис. 38), pH-340, pH-150 M (Рис. 39).

У приладах типу pH-121, pH-340 в парі зі скляним електродом (індикаторним) використовують хлорсрібний електрод (електрод порівняння) (Рис. 40).

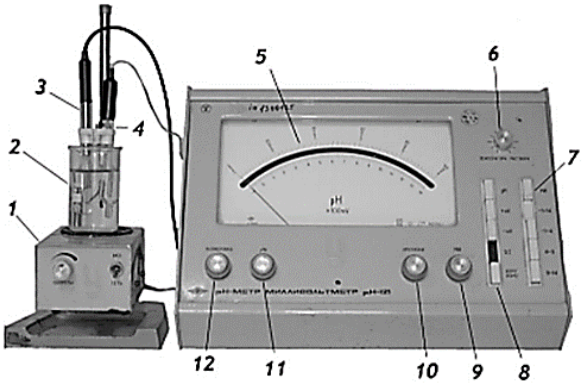


Рис. 38. Загальний вигляд приладу pH-121 (іономер універсальний ЕВ-74):
1 – столик (магнітна мішалка); 2 – стакан з розчином; 3 – індикаторний електрод; 4 – електрод порівняння; 5 – індикатор; 6 – ручка встановлення температури; 7 – клавіші вибору діапазонів; 8 – клавіші вибору виду вимірювань; 9 – регулятор «pX»; 10 – регулятор «Крутизна», 11 – регулятор «pH», 12 – регулятор «Калібровка».



Рис. 39. pH метр лабораторний pH-150 MI та pH-340



Рис. 40. Скляний та хлорсрібний електроди

Але більш поширено в даний час використовується pH метр типу 150 МІ, що містить скляний електрод, який є поєднанням вимірювального та стандартного електроду.

Загальним правилом роботи з такими приладами є те, що перед використанням його показники калібрують, використовуючи еталонні буферні розчини з відомими значеннями pH. Метод дозволяє визначити pH у межах точності приладу (від ±0,1 до ±0,01 pH). За експериментально визначеними значеннями водневого показника в розчинах електролітів відомої концентрації можна обчислити ступінь і константу дисоціації слабких кислот і основ, ступінь і константу гідролізу солей.

ІІ. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

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

Рішення: З рівняння для потенціалу водневого електроду $E_{2H^+/H_2} = -0{,}059\,pH$ знаходимо: $pH = -\dfrac{E_{2H^{+}/H_2}}{0{,}059} = \dfrac{0{,}082}{0{,}059} = 1{,}39$.

Відповідно, $-\ell ga_{H^+} = 1{,}39$; $\ell ga_{H^+} = -1{,}39 = 2{,}61$; $a_{H^+} = 0{,}041$ моль/л.

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

Приклад 2. Знайти pH розчину, в якому потенціал хінгідронного електроду дорівнює 0,4 В. Стандартний потенціал хінгідронного електроду дорівнює $E^0_{x/г} = 0{,}7044B$.

Рішення: Потенціал хінгідронного електроду визначаємо за рівнянням: $E = E^0_{x/г} + \dfrac{RT}{F} \cdot \ell na_{H+}$ за використанням даних задачі:

$0{,}4 = 0{,}7044 + 0{,}059\ell ga_{H^+}$; $0{,}059\ell ga_{H^+} = 0{,}4 - 0{,}7044$;

$\ell ga_{H^+} = \dfrac{0{,}4 - 0{,}7044}{0{,}059} = -5{,}16$; $pH = -\ell ga_{H^+} = 5{,}16$.

Відповідь: pH розчину дорівнює 5,16.

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

Рішення: ЕРС= $E_{кал.} - E_{2H^+/H_2}$; 0,509 = 0,2503 – E_{2H^+/H_2};

E_{2H^+/H_2} = 0,2503 – 0,509 = -0,2587;

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

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

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

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

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

На аноді (–): процес окиснення $H_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2H^+$.

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

ЕРС = $E_{катода} - E_{анода}$ = 0,8 – 0 = 0,8 В.

Відповідь: ЕРС даного елементу дорівнює 0,8 В.

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

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

На катоді (+): процес відновлення $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$.

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

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

Потенціал свинцевого електроду знаходимо з рівняння:

ЕРС = $E_{2H^+/H_2} - E_{Pb^{2+}/Pb}$; 0,126 = 0 – $E_{Pb^{2+}/Pb}$; $E_{Pb^{2+}/Pb}$ = -0,126 В.

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

ХІД РОБОТИ

<u>Дослід 1.</u> Визначення ступеню і константи дисоціації слабких електролітів.

1. У 4-х стаканах готують по 50 мл розчинів оцтової кислоти з концентрацією 1 %, 5 %, 10 %, 20 %. Вимірюють pH досліджуваних розчинів електролітів за допомогою pH-метру, а щільність – за допомогою ареометру (Рис. 41).

Розраховують a_{H+}, молярну концентрацію розчинів оцтової кислоти, ступінь і константу дисоціації:

$$\alpha = \frac{a_{H+}}{a_{CH3COOH}}, \qquad K_{дис.} = a_{CH3COOH} \cdot \alpha^2,$$

де a_{H+}, $a_{CH3COOH}$ – концентрації іонів гідрогену і оцтової кислоти, відповідно.



Рис. 41. Вимірювання щільності за допомогою ареометру

Дані розрахунків заносять у Таблицю 7.

Таблиця 7

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

Концентрація, %	**Щільність, г/см^3**	**Концентрація, моль/л**	**pH**	a_{H+}	α	$K_{дис}$

2. Будують графік залежності ступеня дисоціації від концентрації кислоти.

3. Вимірюють pH 5 % розчину CH_3COOH при різних температурах (10, 20, 30, 40, 50 ^oC).

4. Розраховують ступінь дисоціації і константу дисоціації за вказаними формулами. Отримані дані заносять у Таблицю 8.

Таблиця 8

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

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

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

<u>Дослід 2.</u> Визначення ступеня та константи гідролізу солей.

1. Готують 0,5 %, 1,0 %, 2,5 %, 5,0 % розчини амоніаку нітрату.
2. Вимірюють pH досліджуваних розчинів електролітів та розраховують ступінь гідролізу: $\beta = \frac{a_{H+}}{m \cdot \gamma}$,

де m – моляльна концентрація солі, γ – коефіцієнт активності (≈ 1).

3. Розраховують константу гідролізу: $K_Г = \beta^2 \cdot m \cdot \gamma$.
4. Отримані експериментальні дані заносять у Таблицю 9.

Таблиця 9

Експериментальні дані для визначення β і $K_Г$ NH_4NO_3

Концентрація, %	Концентрація, моль/1000 г	pH	a_{H+}	β	$K_Г$

5. Будують графік залежності ступеня гідролізу NH_4NO_3 від концентрації.

6. Готують 5 % розчин феруму хлориду і вимірюють pH при температурах 10, 20, 30, 50 °С. Потім розчин доводять до температури кипіння, після охолодження до кімнатної температури знову вимірюють pH. Розраховують ступінь гідролізу *(β)* і константу гідролізу ($K_Г$) і будують графіки залежності β і $K_Г$ від температури (Таблиця 10).

Таблиця 10

Залежність β і $K_Г$ $FeCl_3$ від температури

Електроліт	Температура	10º	20º	30º	40º	50º
Концентрація, %	pH					
	a_{H+}					
Концентрація, моль/1000 г	β					
	$K_Г$					

За отриманими даними зробити висновок про залежність ступеня дисоціації (α), ступеня гідролізу *(β)*, константи дисоціації ($K_{дис.}$) і константи гідролізу ($K_Г$) від концентрації розчинів і температури, а також про можливості потенціометричного методу аналізу.

Питання для самоконтролю:

1. Розрахувати потенціал водневого електроду, який занурений: в чисту воду; в розчин з pH = 3,5; в розчин з pH = 10,7.

2. Водневий електрод занурений в розчин з pH = 0. На скільки зміниться потенціал електроду, якщо розчин нейтралізувати до pH = 7?

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

4. ЕРС гальванічного елементу, який складається з двох водневих електродів, дорівнює 272 мВ. Чому дорівнює pH розчину, в який занурений анод, якщо катод занурений в розчин з pH = 3?

5. Гальванічний елемент складається із свинцевого електрода, зануреного у 0,025М розчин плюмбум(II) нітрату, ступінь дисоціації якого α_1 = 72 %, і магнієвого електрода, зануреного у 0,005М розчин магній нітрату, ступінь дисоціації якого α_2 = 88 %. Обчислити ЕРС даного елемента, записати рівняння електродних процесів, які в ньому відбуваються, та скласти його схему.

6. Визначити, які електродні процеси відбуваються в гальванічному елементі, утвореному з електродів Cd | Cd^{2+} і Sn | Sn^{2+}. Складіть схему даного елемента.

7. Процес, що відбувається на платиновому електроді, виражається таким рівнянням: $Fe^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow Fe^{2+}$. Визначити окисно-відновний потенціал електрода, якщо C_{Fe3+} = 0,1 моль/л; $C_{Fe2+} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а $E^0_{Fe2+/Fe}$ = 0,771 В.

8. Обчислити електродний потенціал цинку, зануреного в розчин його солі, де концентрація іонів Zn^{2+} становить 0,01 моль/л.

9. Розрахувати ЕРС гальванічного елемента при 18 °С:

$$Ag/\ AgNO_3\ //\ AgNO_3/\ Ag$$
$$0{,}5M \qquad 0{,}05M$$

10. Обчислити потенціал цинкового електрода в 0,05н розчині хлориду цинку при 25 °С. Ступінь уявної дисоціації дорівнює 80 %.

Лабораторна робота VII

ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ ТА КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ЗА МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ

Мета роботи: Засвоїти принцип роботи містка Уїнстона, набути навичок вимірювання опору розчинів електролітів компенсаційним методом та виконувати розрахунки ступеня і константи дисоціації електроліту за відомим значенням опору (електропровідності).

Прилади і матеріали:

1. Розчин KCl, 0,02н.
2. Розчини CH_3COOH, 0,25; 0,5; 0,1; 0,2н.
3. Реохордний міст (місток Уїнстона).
4. Судина Арреніуса.

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Здатність розчину електроліту пропускати електричний струм характеризують *електропровідністю* або *опором*. Опір (R) однорідного лінійного провідника залежить від його довжини (ℓ) і площі поперечного перерізу (S):

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

де ρ – питомий опір, тобто опір стовпчика речовини довжиною 1 см і площею поперечного перерізу 1 см^2; ρ залежить тільки від природи провідника.

Питома електрична провідність – величина, яка обернена питомому опору:

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \text{ отже, } L = \chi \cdot \frac{S}{\ell},$$

де ρ – питомий опір, Ом · см; ℓ – довжина провідника, см;

S – поперечний переріз провідника, см^2; L – електропровідність, Ом$^{-1}$;

χ – питома електропровідність, Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$.

Еквівалентна електропровідність – це електропровідність стовпчика електроліту, що містить 1 г-екв речовини, який знаходиться між електродами на відстані 1 см один від одного:

$$\lambda_v = \frac{1000 \cdot \chi}{C_н} \qquad \text{або} \qquad \lambda_V = 1000 \cdot V \cdot \chi,$$

де $V = \frac{1}{C}$ – розбавлення розчину, тобто, об'єм розчину (л), що містить 1 г-екв речовини;

С – концентрація розчину г-екв/л, тобто $С_н$.

Еквівалентна електропровідність λ_v у сильних і слабких електролітів зростає зі збільшенням розбавлення і досягає деякого граничного значення, яке називається *еквівалентною електропровідністю при нескінченному розбавленні,* λ_∞ і яке не залежить від концентрації, а визначається лише рухливістю іонів (Закон Кольрауша):

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

де λ_+ і λ_- – іонні електропровідності або рухливості іонів.

Відмінність λ_v від λ_∞ зумовлена лише дисоціацією молекул електроліту:

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

Взаємозв'язок між α і $К_{дис.}$ слабкого електроліту визначається законом розбавлення Оствальда: $K_{дис.} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$.

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

$K_{дис.} = \frac{C \cdot \lambda_V^2}{\lambda_\infty^2 (1 - \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty})} = \frac{C \cdot \lambda_V^2}{\lambda_\infty^2 - \lambda_\infty \cdot \lambda_V}$ – закон розбавлення Оствальда.

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

ІІ. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Розрахувати ступінь і $К_{дис.}$ 0,01н розчину CH_3COOH, еквівалентна електропровідність якого при 18 °С дорівнює 1,47 См·м^2/кмоль.

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

Електролітичні рухливості катіона і аніона кислоти знаходимо з довідника:

$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$

$\lambda_{H^+} = 31{,}5;\ \lambda_{CH3COO^-} = 3{,}5;\ \lambda_\infty = \lambda_{H^+} + \lambda_{CH3COO^-} = 31{,}5 + 3{,}5 = 35{,}0;$

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

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

Приклад 2. Рухливість $\lambda_{NH4+} = 64$ Ом$^{-1}$ · см^2, $\lambda_{OH-} = 174$ Ом$^{-1}$ · см^2.

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

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

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

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

Приклад 3. Який зв'язок рухливості іонів з еквівалентною електропровідністю і ступенем дисоціації електроліту?

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

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

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

Приклад 4. Визначити еквівалентну електропровідність і ступінь дисоціації 0,001н розчину KNO_3, якщо питома електропровідність його $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, а рухливість іонів $\lambda_{H+} = 64{,}4$ Ом$^{-1}$·см^2, $\lambda_{NO3-} = 62$ Ом$^{-1}$·см^2.

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

$$\lambda_\infty = \lambda_{K^+} + \lambda_{NO_3^-} = 64{,}4 + 62 = 126{,}4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2;$$

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

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

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

$\chi = 4{,}7 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$; $\lambda_\infty = 389$ Ом$^{-1}$·см^2;

$$\lambda_V = \frac{1000 \cdot \chi}{C} = \frac{1000 \cdot 4{,}7 \cdot 10^{-4}}{0{,}1} = \frac{0{,}47}{0{,}1} = 4{,}7;\qquad \alpha = \frac{4{,}7}{389} = 0{,}012;$$

$$K_{дис.} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0{,}1 \cdot 0{,}012^2}{1-0{,}012} = \frac{0{,}1 \cdot 1{,}44 \cdot 10^{-4}}{0{,}988} = 1{,}46 \cdot 10^{-5};$$

$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+;$

$C_{H+} = C \cdot \alpha = 0{,}1 \cdot 0{,}012 = 0{,}0012;\ pH = -\ell g 1{,}2 \cdot 10^{-3} = 2{,}9.$

Відповідь: $\alpha = 0{,}012;\ K_{дис.} = 1{,}46 \cdot 10^{-5};\ pH = 2{,}9.$

ХІД РОБОТИ

Визначення електропровідності розчинів електролітів практично зводиться до вимірювання опору. Для цього застосовується реохордний міст (міст Уїнстона) (Рис. 42), передня панель якого представлена на Рис. 43, до якого приєднана судина Арреніуса (Рис. 44). На теперішній час сконструйовано прилади, які дозволяють безпосередньо вимірювати електропровідність (Рис. 45).

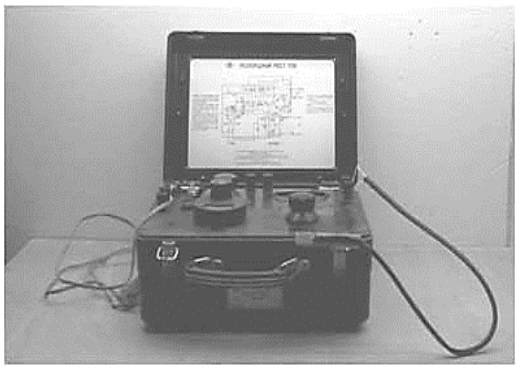


Рис. 42. Реохордний міст Р-38

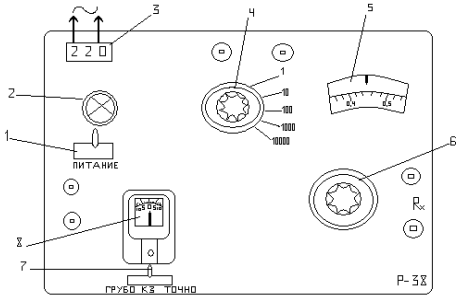


Рис. 43. Передня панель реохордного моста Р-38

1 – перемикач (живлення); 2 – сигнальна лампочка; 3 – мережа змінного струму; 4 – рукоятка плеча порівняння; 5 – шкала реохорду; 6 –рукоятка реохорду; 7 – перемикач гальванометра; 8 – гальванометр; R_x – клеми для включення невідомого опору.

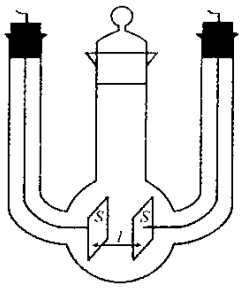


Рис. 44. Судина Арреніуса



Рис. 45. Кондуктометр Adwa AD8000 для вимірювання електропровідності

Порядок вимірювань опору електроліту компенсаційним методом:

1. Включити реохордний міст Р-38 в мережу змінного струму; перемикач «живлення» поставити в положення «~», спалахує сигнальна лампочка.

2. Перемикач плеча порівняння встановити в положення «Установка нуля», перемикач гальванометра – в положення «Точно». Обертанням коректора встановити стрілку гальванометра в нульове положення.

3. Після настройки, до клем Rx підключити судину Арреніуса, заповнену 0,02н розчином KCl.

4. Встановити перемикач гальванометра в положення «Грубо» і урівноважити міст обертанням рукоятки плеча порівняння і реохорда. Потім перевести перемикач гальванометра в положення «Точно» і обертанням рукоятки реохорда вивести стрілку гальванометра в нульове положення.

5. Відключити гальванометр, поставивши тумблер у вертикальне положення і записати показники шкали 5 помноживши на відповідний множник (показники, які отримали шляхом обертання рукоятки плеча порівняння). Одержане значення R буде відповідати опору стандартного розчину (R_{KCl}), повторити вимірювання 3 рази і розрахувати середнє значення опору калій хлориду.

6. Промити судину Арреніуса дистильованою водою і виконати вимірювання з дослідними розчинами оцтової кислоти різної концентрації. Експериментальні дані записати в Таблицю.

І. Визначення сталої судини.

До реохордного моста Р-38 додається судина, в яку впаяні платинові електроди (судина Арреніуса). Відстань між електродами жорстко фіксована і не змінюється під час експлуатації. Для кожної судини площа електродів і відстань між ними є сталими, тому відношення $\frac{\ell}{S}$ називають сталою судини К.

Оскільки,

$$R = \rho \cdot \frac{\ell}{S}, \quad \text{а} \quad \rho = \frac{1}{\chi}, \quad \text{то} \quad R = \frac{K}{\chi}.$$

Звідки стала судини: $K = R \cdot \chi$.

Для визначення сталої судини вимірюють опір 0,02н розчину калію хлориду, для якого відоме значення питомої електропровідності при 25 °С $\chi = 0{,}002765$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Вимірювання проводять тричі, дані заносять в Таблицю 11, розраховують середнє значення, яке використовують в подальших розрахунках.

Таблиця 11

№	**Значення опору плеча порівняння, *R* (Ом)**	**Показники реохорду, *m***	**Опір електроліту, $R_{KCl} = R \cdot m$ (Ом)**	**Стала судини, $K = R_{KCl} \cdot \chi_{KCl}$**
1.				
2.				
3.				
4.				

ІІ. Визначення електропровідності розчинів оцтової кислоти.

Судину і електроди перед визначенням електропровідності промивають водою, потім досліджуваним розчином оцтової кислоти. Для досліду використовують чотири розчини кислоти різної концентрації. Вимірювання опорів проводять аналогічно попередньому вимірюванню. Результати вимірювань і розрахунків зводять в Таблицю 12.

Таблиця 12

№	**Концентрація розчинів, *C* (г-екв/л)**	**Показники реохорду, *m***	**Значення опору плеча порівняння, *R* (Ом)**	**Опір розчину, $R_X = R \cdot m$ (Ом)**
1.	0,025			
2.	0,05			
3.	0,1			
4.	0,2			

ІІІ. Обчислення ступеня і константи дисоціації.

1. Для кожного розчину CH_3COOH розрахувати величини питомої електропровідності за формулою:

$$\chi = \frac{K}{R_x}$$

2. Отримані значення χ використовують для обчислення еквівалентної електропровідності:

$$\lambda_V = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$$

де С – нормальна концентрація розчинів оцтової кислоти.

3. Використовуючи формулу: $\alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty}$, знаходять ступінь дисоціації досліджуваних розчинів оцтової кислоти.

4. Еквівалентну електропровідність оцтової кислоти при нескінченному розбавленні, λ_∞ при 25 °С знаходять за законом Кольрауша:

$$\lambda_\infty = L_{H^+} + L_{CH_3COO^-} = 351 + 41 = 392\ Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г - екв^{-1}.$$

5. Після розрахунку α знаходять $K_{дис.}$ за формулою: $К_{дис} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$. Отримані дані заносять у Таблицю 13.

6. Зробити висновок про залежність ступеня і константи дисоціації від концентрації електроліту. Залежність електропровідності електролітів від їх концентрації використовують для рішення ряду прикладних задач, наприклад, визначення концентрації каламутних та забарвлених розчинів електролітів, константи дисоціації слабкого електроліту та ін.

Таблиця 13

Концентрація розчинів, C (г-екв/л)	**Питома електро-провідність, χ ($Ом^{-1} \cdot см^{-1}$)**	**Еквівалентна електро-провідність, λ_V ($Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г\text{-}екв^{-1}$)**	**Ступінь дисоціації, α**	**Константа дисоціації, $K_{дис.}$**
0,025				
0,05				
0,1				
0,2				

Питання для самоконтролю:

1. Розрахувати ступінь і константу дисоціації 0,01н розчину NH_4OH, еквівалентна електропровідність якого при 25 °С дорівнює 0,96 $См \cdot м^2 \cdot кмоль^{-1}$, а рухливості іонів: $L_{OH^-} = 17{,}4\ См \cdot м^2 \cdot кмоль^{-1}$, $L_{NH4+} = 6{,}4\ См \cdot м^2 \cdot кмоль^{-1}$.

2. Опір 0,02М KCl при 298К дорівнює 82 Ом, а опір 0,0025М розчину K_2SO_4 у цій самій судині – 326 Ом (питома електропровідність розчину KCl дорівнює 0,2768 $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$). Визначити сталу судини та еквівалентну електропровідність розчину K_2SO_4.

3. Рухливість $\lambda_{NH4+} = 64$ Ом$^{-1}$·см^2, $\lambda_{OH-} = 174$ Ом$^{-1}$·см^2. Визначити питому електропровідність 0,1н розчину амоніаку, якщо ступінь дисоціації 0,01.

4. Швидкість руху іонів Na^+ і Cl^-, відповідно, дорівнюють $42{,}6 \cdot 10^{-5}$ См/(В·с) і $68{,}0 \cdot 10^{-5}$ См/(В·с) при 298К. Розрахуйте питому електропровідність цього розчину, якщо молярна концентрація хлориду натрію у воді дорівнює 0,1 моль/л.

5. Розрахувати еквівалентну електропровідність 70 % розчину H_2SO_4, якщо щільність дорівнює 1615 кг/м^3, а питома електропровідність становить 21,57 Ом$^{-1}$·м$^{-1}$.

6. Прилад для виміру електропровідності, заповнений 0,02н розчином KCl, має опір при 18 ^{o}C 35,16 Ом, а заповнений 0,1н розчином CH_3COOH – 179 Ом. Обчислити ступінь дисоціації і константу дисоціації CH_3COOH. Питома електропровідність розчину KCl при 18 ^{o}C дорівнює $2{,}397 \cdot 10^{-3}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$.

7. Питома електропровідність 4,2 % розчину КОН 0,1464 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Щільність розчину 1,038 г/см^3. Обчислити еквівалентну електропровідність і уявну концентрацію іонів OH^- у розчині.

8. Опір 0,1н розчину хлориду натрію в пристрої з електродами, площа яких 1,50 см^2 і відстань між якими 0,75 см, дорівнює 46,8 Ом. Визначити питому і еквівалентну електропровідність хлориду натрію.

9. Визначити концентрацію іонів гідрогену в 0,1н розчині NH_4Cl, якщо відомі величини: $K_{дис.}$ $NH_4OH = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$ і $K_w = 1{,}27 \cdot 10^{-14}$.

10. Розрахуйте електричну провідність (1/R) 1М розчину $AgNO_3$ при 291К, якщо відстань між електродами 5 см, площа кожного електрода 2 см^2. Еквівалентна електрична провідність цього розчину $\lambda_V = 94{,}3$ Ом$^{-1}$·см^2·г-екв$^{-1}$.

Лабораторна робота VIII

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ҐРУНТОМ

Мета роботи: Дослідити процес адсорбції оцтової кислоти ґрунтом, розрахувати величину адсорбції і значення емпіричних коефіцієнтів К і $\frac{1}{n}$ в рівнянні Фрейндліха-Бедеккера.

Прилади і матеріали:

1. Розчини CH_3COOH, 0,025н; 0,05н; 0,1н; 0,2н.
2. Розчин NaOH, 0,1н.

3. Фенолфталеїн, 1 % спиртовий розчин.
4. Ґрунт.
5. Колби конічні на 100 мл, 8 шт.
6. Циліндр мірний, 50 мл.
7. Лійки скляні, 4 шт.
8. Бюретка для титрування.
9. Піпетка мірна, 10 мл.
10. Фільтрувальний папір.
11. Терези технічні, ВТ-200.

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Адсорбція – самочинний процес зміни концентрації речовини на межі поділу двох фаз за рахунок поглинання речовини з навколишнього середовища. Процес поглинання відбувається тільки на поверхні.

Кількісно процес адсорбції на межі тверде тіло – рідина і тверде тіло – газ описують рівнянням І. Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{C}{K + C}$$ **– ізотерма адсорбції І. Ленгмюра**,

де Г і Γ_∞ – кількість моль адсорбованої речовини на одиниці поверхні адсорбенту (Г – в момент адсорбційної рівноваги, Γ_∞ – максимально можливе);
С – молярна концентрація адсорбованої речовини в момент адсорбційної рівноваги;
К – константа адсорбції.

Якщо концентрація адсорбтиву незначна, С << К, рівняння І. Ленгмюра спрощується до $\Gamma = \frac{\Gamma_\infty}{K} \cdot C$, тобто Γ прямопропорційна С.

Якщо концентрація адсорбтиву С >> К, то $\Gamma = \frac{\Gamma_\infty \cdot C}{C} = \Gamma_\infty$.

В середніх межах концентрації адсорбтиву залежність адсорбції від концентрації виражається емпіричним ***рівнянням Фрейндліха-Бедеккера:***

$$\Gamma = K \cdot C^{\frac{1}{n}},$$

де Г – кількість моль речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту;
С – рівноважна концентрація адсорбтиву;
К і 1/n – емпіричні константи.

Емпіричне рівняння Фрейндліха-Бедеккера використовується для розрахунку величини адсорбції на межі поділу фаз тверде тіло–газ або тверде тіло–рідина.

Константи *K і 1/n* знаходять, виходячи з дослідних даних, графічним шляхом. Для цього, рівняння Фрейндліха-Бедеккера логарифмують, що дозволяє побудувати лінійну залежність $\ell gГ$ від ℓgC (Рис. 46):

$$\ell gГ = \ell gK + \frac{1}{n}\ell gC$$

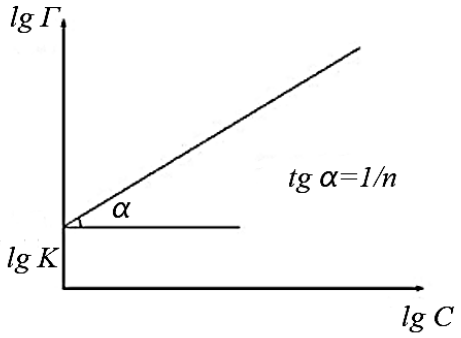


Рис. 46. Лінійна форма ізотерми адсорбції Фрейндліха-Бедеккера

На вісі ординат відкладають значення $\ell gГ$, на вісі абсцис – значення ℓgC. Відрізок, що відтинається прямою на вісі ординат дає значення ℓgK, а тангенс кута нахилу прямої до вісі абсцис – значення 1/n. Якщо величини К та 1/n знайдено, можна за рівнянням Фрейндліха-Бедеккера розрахувати кількість адсорбованої речовини для будь-яких концентрацій розчину.

ІІ. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Визначити кількість (кмоль/м^2) адсорбованої речовини в поверхневому шарі (Г) при 10 ^oC розчину, що містить 50 мг/л пеларгонової кислоти $C_8H_{17}COOH$. Поверхневий натяг досліджуваного розчину $57 \cdot 10^{-3}$ н/м, поверхневий натяг води при 10 ^oC – $74{,}22 \cdot 10^{-3}$ н/м, молярна маса пеларгонової кислоти дорівнює 158. Скористаємось рівнянням Д.Гіббса:

$$Г = -\frac{C}{RT}\cdot\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1},$$

де R = $8{,}314 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К, $C_1 = 0$, $C_2 = 50$ мг/л або 0,05/158 кмоль/м^3.

$$Г = -\frac{\frac{0{,}05}{158}}{8{,}314\cdot 10^3 \cdot 283}\cdot\frac{57\cdot 10^{-3} - 74{,}22\cdot 10^{-3}}{0 - \frac{0{,}05}{158}} = 7{,}318\cdot 10^{-9}\ кмоль/м^2$$

Оскільки, Г > 0, адсорбція позитивна, а пеларгонова кислота $C_8H_{17}COOH$ є поверхнево-активною речовиною (ПАР).

Відповідь: величина адсорбції дорівнює $7{,}318 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м^2.

Приклад 2. Розрахувати, користуючись рівнянням Б. Фрейндліха, скільки органічної кислоти може поглинути ґрунт, масою 100 г, якщо в ґрунтовому

розчині встановилась рівноважна концентрація 2,7 кмоль/л. Константи в рівнянні Б. Фрейндліха дорівнюють: К = 4,5, 1/n = 0,4.

Рівняння Б. Фрейндліха має в даному випадку вигляд: $\Gamma = 4{,}5 \cdot C^{0{,}4}$. Виконаємо логарифмування: $\ell g\Gamma = \ell g\, 4{,}5 + 0{,}41\ell gC$.

Підставимо значення С і знайдемо $\ell g\Gamma$:

$$\ell g\Gamma = 0{,}6532 + 0{,}4 \cdot \ell g\, 2{,}7 = 0{,}6532 + 0{,}4 \cdot 0{,}4314 = 0{,}826$$

$$\ell g\Gamma = 0{,}826;\ \Gamma = \frac{6{,}7}{100}\frac{ммоль}{г}$$

***Відповідь*:** величина адсорбції дорівнює 6,7 ммоль на 100 г ґрунту.

Приклад 3. При адсорбції аргону коксованим вугіллям при 194,7К експериментально отримані такі дані:

Р, Па	$3{,}3 \cdot 10^3$	$13{,}12 \cdot 10^3$	$29{,}06 \cdot 10^3$
Г, л/кг	2,00	6,15	9,58

Знайти сталі в рівнянні І. Ленгмюра.

Рівняння І. Ленгмюра для адсорбції газу на твердій поверхні має вигляд:

$$\frac{P}{\Gamma} = \frac{1}{K \cdot \Gamma_\infty} + \frac{P}{\Gamma_\infty}.$$

Відповідно до представленого рівняння: $tg\varphi = \frac{1}{\Gamma_\infty}$, тобто, ця величина є кутовим коефіцієнтом прямої, що відбиває залежність Р/Г – Р; 1/К – це відрізок, що відтинається цією прямою на вісі ординат.

Знаходимо величини:

Р/Г = $1{,}65 \cdot 10^3$; $2{,}13 \cdot 10^3$; $3{,}03 \cdot 10^3$.

Будуємо графік у координатах Р/Г – Р, з якого знаходимо, що:

$$\frac{1}{\Gamma_\infty} = \frac{3{,}03 \cdot 10^3 - 1{,}65 \cdot 10^3}{29{,}06 \cdot 10^3 - 3{,}2 \cdot 10^3} \Rightarrow \Gamma_\infty = 18{,}726 л/кг.$$

Значення К обчислюємо з формули: 1/К = $1{,}45 \cdot 10^3$.

$$K = \frac{1}{1450} \cdot 18{,}726 = 3{,}68 \cdot 10^{-5}.$$

Відповідь: Γ_ϖ = 18,726 л/кг; К = $3{,}68 \cdot 10^{-5}$.

ХІД РОБОТИ

1. У чотири конічні колби на 100 мл наливають по 50 мл розчину оцтової кислоти різної концентрації: 0,025н, 0,05н, 0,1н, 0,2н і додають по 1 г ґрунту (ґрунт зважують на технічних терезах). Колби з розчином і ґрунтом струшують протягом 20 хвилин для встановлення адсорбційної рівноваги.

2. У цей час визначають точну концентрацію вихідних розчинів оцтової кислоти. Для цього відбирають піпеткою зі склянок з вихідними розчинами оцтової кислоти по 10 мл кожного розчину і титрують 0,1н розчином натрію гідроксиду в присутності фенолфталеїну. Титрування повторюють три рази з точністю ±0,1 мл. Результати титрування записують у Таблицю 14.

Таблиця 14

Концентрація кислоти	**Кількість мл 0,1н NaOH, яка витрачена на титрування 10 мл CH_3COOH**								$V_{сер.} - V^I_{сер.}$
	Вихідного розчину				**Рівноважного розчину**				
	V_1	V_2	V_3	$V_{сер.}$	V^I_1	V^I_2	V^I_3	$V^I_{сер.}$	
0,025н									
0,05н									
0,1н									
0,2н									

3. По закінченню встановлення адсорбційної рівноваги розчини фільтрують від ґрунту в чисті колби. Фільтрат повинен бути зовсім прозорим, інакше фільтрування необхідно повторити. Після того, як профільтрували всі розчини, у кожному фільтраті визначають титруванням рівноважну концентрацію оцтової кислоти. Титрування проводять так само, як у випадку вихідних розчинів (відбирають по 10 мл фільтрату і титрують 0,1н розчином NaOH в присутності фенолфталеїну тричі). Результати титрування записують у Таблицю 14.

4. Кількість оцтової кислоти, що адсорбується 100 г ґрунту, визначають за рівнянням $X = \frac{(V_{сер.} - V^I_{сер.}) \cdot B \cdot N \cdot 100}{m \cdot b}$ *мекв* / 100*г*,

де $V_{сер.} - V^I_{сер.}$ – кількість кислоти, яка представлена в мл 0,1н NaOH, що адсорбувалась 1 г ґрунту з усього об'єму розчину;

b – об'єм розчину кислоти, який було взято для титрування;

B – об'єм розчину кислоти, який було взято для адсорбції;

N – нормальність розчину лугу;

m – наважка ґрунту;

100 – число г ґрунту, на яке виконується перерахунок адсорбованої кількості кислоти.

Підставивши дослідні дані, одержимо спрощене рівняння для розрахунку кількості адсорбованої кислоти: $X = 50 \cdot (V_{сер.} - V^I_{сер.})$.

5. Рівноважну концентрацію оцтової кислоти (мг-екв/л) визначаємо за рівнянням:

$C = \frac{1000 \cdot N}{b} \cdot V_{сер}^{I}$. Якщо b = 10 мл і N = 0,1, то $C = 10 \cdot V_{сер.}^{I}$

Результати розрахунків заносять у Таблицю 15:

Таблиця 15

Концентрація кислоти	X	C	$\ell g\, X$	$\ell g\, C$
0,025н				
0,05н				
0,1н				
0,2н				

6. За отриманими даними будують криву ізотерми адсорбції у прямолінійних координатах, для чого відкладають на осі абсцис значення рівноважних концентрацій С, а на осі ординат – відповідні значення кількості адсорбованої оцтової кислоти Х.

7. Сталі величини в рівнянні Фрейндліха К і $\frac{1}{n}$ визначають за графіком залежності $\ell gX = f(\ell gC)$, відкладаючи на вісі абсцис значення ℓgC, а на вісі ординат – значення ℓgX, який є прямою лінією. Відрізок, що відтинається даною прямою на вісі ординат при значенні $\ell gC = 0$, дорівнює ℓgK, а тангенс кута нахилу прямої до вісі абсцис $tg\varphi = \frac{1}{n}$, як показано на Рис. 47. При $\ell gC = 1$; $\frac{1}{n} = \ell gX - \ell gK$.

8. На основі отриманих даних зробити висновок про адсорбційну здатність ґрунту.

Питання для самоконтролю:

1. Розрахуйте, користуючись рівнянням Фрейндліха-Бедеккера, кількість органічної кислоти, яку може поглинути 100 г ґрунту, якщо в ґрунтовому розчині встановилась рівноважна концентрація 2,3 ммоль/л, константи в рівнянні дорівнюють: К = 2,7; 1/n = 0,3.

2. Визначити поверхневий надлишок (кмоль/м^2) при 15 ^{o}С для водного розчину, що містить 29 г/л ацетону, якщо поверхневий натяг розчину $59{,}4 \cdot 10^{-3}$ н/м. Поверхневий натяг води $73{,}49 \cdot 10^{-3}$ н/м.

3. Знайти поверхневий надлишок (величину адсорбції) у моль/см^2 для водного розчину ізовалерианової кислоти при 15 ^oC, якщо концентрація кислоти дорівнює 0,25 моль/л, поверхневий натяг води при даній температурі складає 73,49 ерг/см^2, а поверхневий натяг розчину кислоти – 35 ерг/см^2 .

4. Обчислити величину максимальної адсорбції в моль/м^2 за рівнянням І. Ленгмюра, якщо при рівноважній концентрації 0,03 моль/дм^3 величина адсорбції дорівнювала $6 \cdot 10^{-3}$ моль/м^2, а К = 0,8.

5. До 200 г розчину CH_3COOH певної концентрації при 295К додали 5 г активованого вугілля. На титрування 10 мл розчину кислоти до і після адсорбції витрачено 18,25 і 13,45 мл 0,1н розчину NaOH. Обчислити величину адсорбції CH_3COOH в г на 1 г вугілля.

6. Визначити поверхневий надлишок (кмоль/м^2) для 20 % розчину H_2SO_4 при 18 ^oC, якщо поверхневий натяг розчину $75{,}2 \cdot 10^{-3}$ н/м, а води $73{,}05 \cdot 10^{-3}$. Густина розчину H_2SO_4 дорівнює 1,143 г/см^3.

7. Використовуючи константи рівняння І. Ленгмюра $\Gamma_\infty = 182 \cdot 10^{-3}$ і $K = 0{,}1 \cdot 10^{-2}$ обчислити і побудувати ізотерму адсорбції карбон(IV) оксиду активованим вугіллям при рівноважних значеннях тиску газу в інтервалі $10 \cdot 10^2$ – $400 \cdot 10^2$ Па.

8. За нормальних умов 40 см^3 CO_2 адсорбується 1 г вугілля при 303К під тиском $8 \cdot 10^4$ Па і при 273К під тиском $2{,}27 \cdot 10^4$ Па. Визначити теплоту адсорбції.

9. Використовуючи експериментальні дані побудувати ізотерму адсорбції оксиду карбону(IV) цеолітом при 293К і графічним методом визначити константи в рівнянні І. Ленгмюра:

Рівноважний тиск, $P \cdot 10^2$, Па	1,0	5,0	10,0	30,0	75,0	100,0	200,0
Величина адсорбції Г, моль/кг	0,795	1,955	2,545	3,455	3,955	4,045	4,273

10. При адсорбції мурашиної кислоти з водного розчину вугіллям, кількість адсорбованої кислоти на 0,5 г адсорбенту становила 0,062, 0,093 і 0,119 ммоль при рівноважних концентраціях кислоти в розчинах, відповідно, 0,002, 0,005 і 0,014 ммоль/л. Обчислити константи в рівнянні Фрейндліха.

Лабораторна робота IX

УТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

Мета роботи: Набути навичок отримання колоїдних розчинів за методами конденсації та пептизації і виконувати розрахунки порогу коагуляції колоїдних систем.

Прилади та матеріали:

1. Розчин $FeCl_3$, 2 %.
2. Розчин $FeCl_3$, насичений.
3. Розчин NaCl, 2М.
4. Розчин Na_2SO_4, 0,01М.
5. Розчин $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,001М.
6. Колба конічна, 100 мл – 4 шт., 250 мл – 1 шт.
7. Вода дистильована.
8. Плитка електрична.
9. Піпетка мірна, 5 мл, 10 мл.
10. Циліндр мірний, 100 мл.
11. Баня водяна.
12. Папір фільтрувальний.
13. Бюретка для титрування, 25 мл.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Колоїдні системи – високодисперсні системи з розміром частинок від 10^{-7} до 10^{-5} см, з добре розвиненою поверхнею поділу фаз. Колоїдні системи отримують методами:

- **диспергування** – подрібнення великих частин грубо дисперсних систем до колоїдного ступеня дисперсності;
- **конденсації** – об′єднання атомів, іонів або молекул в більші частинки – міцели (агрегати з багатьох молекул, атомів, іонів) шляхом *фізичної* або *хімічної конденсації*. Наприклад, отримання золя H_2SiO_3 за реакцією гідролізу Na_2SiO_3:

$$Na_2SiO_3 + 2H_2O = H_2SiO_3\downarrow + 2NaOH;$$

$$\left\{\left[H_2SiO_3\right]_m \cdot nSiO_3^{2-} \cdot (2n-x)Na^+\right\}^{2-} \cdot 2xNa^+;$$

- **пептизації** – в даному методі не відбувається зміни ступеня дисперсності частин, а лише їх роз′єднання під дією пептизатора. Наприклад, роз'єднання студенистого осаду $Fe(OH)_3$ при дії пептизатора $FeCl_3$:

$$mFe(OH)_3 + nFeCl_3 \rightarrow \left\{\left[Fe(OH)_3\right]_m \cdot nFe^{3+} \cdot (3n-x)Cl^-\right\}^{3+} \cdot 3xCl^- .$$

Колоїдні системи, на відміну від істинних розчинів, малостійкі і тому, за певних умов, відбувається порушення їх стійкості. ***Коагуляція*** – це процес зменшення дисперсності системи за рахунок збільшення розмірів частин дисперсної фази. Спричинити коагуляцію може будь-який чинник, що порушує агрегативну стійкість: температура, перемішування, центрифугування, дія світла та різного типу випромінювань, дія електричного розряду, дія електролітів.

Найважливішим методом коагуляції колоїдів є ***коагуляція електролітами***. Мінімальна концентрація електроліту в ммоль, яка здатна спричинити коагуляцію 1 л золю, називається *порогом коагуляції* (C_n) або критичною концентрацією ($C_к$). Початок явної коагуляції визначають за певними ознаками: зміною забарвлення, появою каламуті.

$$C_n = \frac{C_{ел.} \cdot V_{ел.} \cdot 1000}{V_з + V_{ел.}} (мг-екв/л),$$

де C_n – поріг коагуляції; $V_з$ – об'єм золя; $V_{ел.}$ – об'єм електроліту;

$C_{ел.}$ – концентрація розчину електроліту.

Величина, яка обернена порогу коагуляції, називається *коагулюючою здатністю* ($V = \frac{1}{C_{n.}}$). Коагулююча здатність – це об'єм золю, для коагуляції якого потрібен 1 ммоль електроліту.

Коагуляція колоїдних розчинів електролітами описується ***правилом Шульце-Гарді:*** коагуляцію колоїдних розчинів спричиняє той іон електроліту, який має заряд протилежний заряду гранули. Ці іони називають іонами-коагуляторами. За *правилом Шульце-Гарді,* коагулююча здатність іона тим більша, чим більший його заряд. Для одного, двох- і трьохвалентних іонів коагулююча дія приблизно відноситься як 1 : 10 : 500. Тому, найменший C_n мають електроліти, що містять багатозарядний іон-коагулятор:

$$C_n(K^+) \rangle C_n(Ca^{2+}) \rangle C_n(Al^{3+}); \qquad C_n(Cl^-) \rangle C_n(SO_4^{2-}) \rangle C_n(PO_4^{3-}).$$

ІІ. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Для отримання золя йодиду срібла змішали 15 мл 0,03н розчину калію йодиду з 160 мл 0,005н розчину нітрату срібла. Скласти формулу міцели цього золя.

Запишемо рівняння хімічної реакції одержання золя:

$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3.$$

Формула міцели і заряд гранули залежать від того, який розчин взятий в надлишку. У 15 мл 0,03н розчину калію йодиду знаходиться:

$\frac{166 \cdot 0{,}03 \cdot 15}{1000} = 0{,}0747$ г KI, де 166 – молярна маса KI.

У 160 мл 0,005н розчину нітрату срібла знаходиться:

$\frac{170 \cdot 0{,}005 \cdot 160}{1000} = 0{,}136$ г $AgNO_3$, де 170 – молярна маса $AgNO_3$.

Розрахуємо, скільки грамів KI потрібно для взаємодії з 0,136 г $AgNO_3$ відповідно до рівняння реакції:

170 – 166

0,136 – x $\quad$ $x = \frac{166 \cdot 0{,}136}{170} = 0{,}1329$ г.

Необхідна кількість KI (0,1329 г) більше, ніж додано калію йодиду. Таким чином, в розчині – надлишок $AgNO_3$, тому ядро адсорбує на своїй поверхні з розчину, головним чином, іони Ag^+ (потенціалвизначальні), які мають позитивний заряд і, тому, гранула, також, має позитивний заряд.

Отже, формула міцели:

$\{_m[AgI] \cdot n\ Ag^+ \cdot (n\text{-}x)\ NO_3^-\}^{+x} \cdot x\ NO_3^-$.

Приклад 2. У 3 колбах взято по 20 мл золя $Fe(OH)_3$. Для того, щоб відбулася коагуляція золя, потрібно було додати:

у 1 колбу – 2,1 мл 1н розчину KCl;

у 2 колбу – 12,5 мл 0,01н розчину Na_2SO_4;

у 3 колбу – 7,4 мл 0,001н розчину Na_3PO_4.

Обчислити поріг коагуляції кожного електроліту і визначити знак заряду золя.

Визначимо, скільки грам-еквівалентів (міліграм еквівалентів) міститься в 2,1 мл 1н розчину KCl: $\frac{2{,}1 \cdot 1}{1000} = 0{,}0021 г-екв$, або 2,1 мг-екв.

Обчислимо загальний об'єм розчину (золь + розчин електроліту в колбі 1:

20 + 2,1 = 22,1 мл.

Обчислимо поріг коагуляції для KCl:

$$C_n(KCl) = \frac{2{,}1}{22{,}1} \cdot 1000 = 95{,}0 мг-екв/л$$

Аналогічно обчислюємо поріг коагуляції для Na_2SO_4 і Na_3PO_4:

Для Na_2SO_4 $\frac{12{,}5 \cdot 0{,}01}{1000} = 0{,}000125 г-екв = 125 мг-екв$.

Поріг коагуляції для Na_2SO_4:

$$C_m(Na_2SO_4) = \frac{0{,}125 \cdot 1000}{20 + 12{,}5} = 3{,}8 мг-екв/л.$$

Для Na_3PO_4 $\frac{7,4 \cdot 0,001}{1000} = 0,0000074 г-екв = 0,0074 мг-екв$.

Поріг коагуляції для Na_3PO_4:

$$C_n(Na_3PO_4) = \frac{0,0074 \cdot 1000}{20 + 7,4} = 0,27 мг-екв/л.$$

Електроліти KCl, Na_3PO_4, Na_2SO_4 містять катіони однієї валентності, а аніони – різної валентності. Чим валентність аніона більша, тим поріг коагуляції менший. Найменший поріг коагуляції визначено для тривалентного іону PO_4^{3-}. Таким чином, золь $Fe(OH)_3$ має позитивний заряд.

Відповідь: золь $Fe(OH)_3$ має позитивний заряд.

Приклад 3. Обчислити величину ξ – потенціалу гідрозоля As_2S_3, якщо градієнт зовнішнього поля при електрофорезі дорівнює 3,5 В/см, а швидкість руху частин золя дорівнює 0,002 см/с.

За формулою: $\xi = \frac{4\pi\eta u}{H \cdot D} \cdot 300$, π = 3,14, $\eta_{вода}$ = 0,01 пуаз, $D_{води}$ = 81 і враховуючи множник 300, отримаємо:

$$\xi = 139,55 \text{ u/H}.$$

Підставляючи у формулу дані задачі, знайдемо: ξ = 139,55 · 0,002/3,5 = 0,0797 В.

Відповідь: величина ξ – потенціалу гідрозоля As_2S_3 дорівнює 0,0797 В.

Приклад 4. Обчисліть розподіл електроліту при мембранній рівновазі Доннана, якщо концентрація електроліту дорівнює 1н, а концентрація колоїду 0,001н.

C_1 = 0,001н, C_2 = 1н.

$$\frac{X}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2}; \qquad \frac{X}{1} = \frac{1}{0,001 + 2 \cdot 1} = \frac{1}{2};$$

Відповідь: в даному випадку $C_2 >> C_1$, і електроліт розподіляється майже порівну.

ХІД РОБОТИ

1. Одержання золю ферум(III)гідроксиду за методом гідролізу (конденсаційний метод).

Дослід. 100 мл дистильованої води нагрівають до кипіння. Потім у киплячу воду по краплям додають 5–10 мл 2 % розчину $FeCl_3$. Отримують колоїдний розчин ферум(III)гідроксиду червоно-коричневого кольору.

2. Отримання золю $Fe(OH)_3$ за методом пептизації (хімічне диспергування).

Дослід. До 5 мл 1М розчину $Fe(OH)_3$ в колбі на 250 мл додають 100 мл дистильованої води. Осаджують іони Fe^{+3} невеликим надлишком розчину

амоніаку, потім додають воду до повного об'єму колби. Дають осаду можливість відстоятись. Потім осад неодноразово промивають до зникнення запаху NH_3. Об'єм розчину доводять до 100 мл і додають пептизатор – 15–20 крапель насиченого розчину $FeCl_3$. Нагрівають розчин на водяній бані при перемішуванні. Якщо осад залишиться, додати ще декілька крапель пептизатора, продовжуючи нагрівання.

3. Визначення знака заряду колоїдних частин.

В забарвлених золях знак заряду частинок можна визначити за *методом капілярного аналізу*. Він базується на тому, що целюлозні стінки капілярів фільтрувального паперу заряджаються негативно, а вода, що просочує папір – позитивно. На аркуш паперу наносять краплю досліджуваного золя. Після всмоктування краплі, золь з позитивно зарядженими частинками адсорбується на папері і дає забарвлену в центрі і безбарвну по краям пляму. Золь з негативно зарядженими частинками не адсорбується папером і утворює рівномірно забарвлену пляму.

Дослід. Описаним вище способом визначити знак заряду колоїдних частинок золя феруму гідроксиду отриманого в Досліді 1.

4. Коагуляція колоїдів електролітами.

Дослід. В чотири конічні колби на 100 мл налити по 20 мл золя $Fe(OH)_3$. Одна колба із золем відіграє роль «свідка». В другу колбу із золем поступово по краплях додати з бюретки 2М розчин NaCl, перемішуючи розчин до появі *каламуті*. Записати об'єм розчину NaCl, який було витрачено на коагуляцію.

Поставити поряд зі «свідком» третю колбу із золем і додати з бюретки 0,01М розчин Na_2SO_4 до появи ознак *каламуті*. Знов записати об'єм витраченого розчину Na_2SO_4.

В останню колбу з золем додати по краплях з бюретки 0,001М розчин $K_3[Fe(CN)_6]$ і спостерігати за зміною забарвлення, поява якого свідчить про коагуляцію. Записати витрачений на коагуляцію об’єм розчину $K_3[Fe(CN)_6]$.

Для кожного з трьох електролітів розрахувати поріг коагуляції за формулою:

$$C_П = \frac{C_E \cdot V_E \cdot 1000}{V_З + V_E},$$

де $C_П$ – поріг коагуляції; C_E – концентрація розчину електроліту;

V_E – об’єм розчину електроліту, витрачений на коагуляцію;

$V_З$ – об’єм золя.

Шляхом ділення більш високого порога коагуляції на більш низький, розрахувати, в скільки разів коагулююча здатність двох- та трьохвалентного іону вища за коагулюючу здатність одновалентного іону. Порівнюючи між собою знайдені величини порогу коагуляції, зробити висновок щодо знаку

заряду частинок золя $Fe(OH)_3$ і відповідності висновку правилу Шульце-Гарді. Дані досліду представити у Таблиці 16.

Таблиця 16

№	Електроліти	C_E	V_E	$C_П$	$C_п^I : C_п^{II} : C_п^{III}$
1.	NaCl				
2.	Na_2SO_4				
3.	$K_3[Fe(CN)_6]$				

Зробити висновок про коагулюючу здатність кожного електроліту, визначити який електроліт має найсильнішу дію.

Питання для самоконтролю:

1. Золь йодиду срібла, який одержали за реакцією:

$KI + AgNO_3 \rightarrow Ag + KNO_3$ при деякому надлишку KI, коагулюють розчинами калію сульфату і кальцію хлориду. Коагулююча дія якого електроліту сильніша?

2. Представити будову міцели золю H_2SiO_3, який було отримано за реакцією гідролізу Na_2SiO_3. Розрахувати поріг коагуляції, якщо на 10 мл золю витрачено 5 мл 0,01н розчину K_2SO_4. Яке значення має цей золь для утворення ґрунтових колоїдів?

3. Пороги коагуляції електролітів досліджуваного золю дорівнюють: $C_к(NaNO_3)$ = 300 ммоль-екв/л; $C_к(MgCl_2)$ = 25 ммоль-екв/л; $C_к(Na_2SO_4)$ = 295 ммоль-екв/л; $C_к(AlCl_3)$ = 0,5 ммоль-екв/л. Визначте знак заряду золю. Які іони електролітів спричиняють коагуляцію?

4. Частинки золю аргентум(I) йодиду заряджені негативно. Поріг коагуляції літій нітрату для такого золю дорівнює 165 ммоль/л. Визначте поріг коагуляції барій нітрату та алюміній нітрату для даного колоїдного розчину.

5. Розрахувати поріг коагуляції розчину натрій сульфату, якщо для коагуляції 0,015 л золю потрібно добавити 0,003 л 0,1 моль-екв/л розчину Na_2SO_4.

6. Для очищення стічних вод об'ємом 100 $м^3$ від арсен(III) сульфіду методом коагуляції витратили 100 л 25 % розчину натрій хлориду (ρ = 1190 $кг/м^3$). Визначте об'єм 30 % розчину кальцій хлориду (ρ = 1280 $кг/м^3$), яким можна спричинити коагуляцію вказаного золю в такому ж об'ємі стічних вод.

7. Визначте об'єм 0,002 моль-екв/л розчину $BaCl_2$, який треба додати до 0,03 л $6 \cdot 10^{-4}$ моль-екв/л розчину $Al_2(SO_4)_3$, щоб одержати позитивно заряджені частинки золю. Напишіть формулу міцели золю барій сульфату.

8. Колоїд $BaSO_4$ отриманий змішуванням однакових об'ємів $Ba(NO_3)_2$ і H_2SO_4. Напишіть формулу міцели, якщо в електричному полі гранула рухається до аноду.

9. Золь броміду срібла отриманий змішуванням однакових об'ємів 0,008н розчину броміду калію і 0,0096н розчину нітрату срібла. Визначити знак заряду частинок золя і скласти формулу міцели золя.

10. При дослідженні ґрунтових колоїдів за методом електрофорезу спостерігали певне переміщення частинок на 0,25 см за 1 час при накладенні напруги 5,8 В и довжині трубки 34,6 см. В'язкість середовища 0,01 Пуаза, діелектрична стала Д = 81. Знайти величину дзета-потенціал колоїду.

Лабораторна робота X

ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРУ ЧАСТИНОК ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ЗА МЕТОДОМ СПЕКТРУ МУТНОСТІ

Мета роботи: Набути навичок експериментального визначення розмірів частинок високодисперсних систем турбідиметричним методом.

Прилади та матеріали:

1. Мірна колба, 100 мл.
2. Піпетка, 1 мл.
3. КФК-3.
4. Суцільне молоко.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Турбідиметрія – метод аналізу речовин, що заснований на вимірюванні інтенсивності світла, яке пройшло через каламутну систему. В методі *нефелометрії* вимірюється інтенсивність розсіяного світла ($I_{роз}$). Зовні метод турбідиметрії безбарвних каламутних колоїдних розчинів виглядає як вимірювання поглинання світла консумптивно поглинаючих істинних розчинів.

Розсіяне світло можна вважати фіктивно поглинутим, тому використовують рівняння Бугера-Ламберта-Бера, з якого обчислюють значення мутності. Тобто, значення мутності (τ) можна розрахувати зі значень поглинання світла (оптичної густини), виміряних за допомогою колориметра-нефелометра ФЭК-56М (Рис. 47) або стандартного спектрофотометра СФ-46 (Рис. 48) за формулою:

$$\tau = \frac{2{,}303 \cdot Д}{\ell}$$



Рис. 47. Колориметр-нефелометр ФЭК-56М



Рис. 48. Спектрофотометр СФ-46

Дані про мутність, отриманих як турбідиметрично, так і нефелометрично, використовують для вирішення різних задач. Наприклад, мутність колоїдних розчинів $BaSO_4$ давно використовують в аналітичній практиці для визначення концентрації іонів Ba^{2+} або SO_4^{2-}. У цих вимірюваннях порівнюють значення оптичної густини (Д) досліджуваного розчину зі значеннями поглинання світла для серії стандартних розчинів, для надання стійкості дисперсним системам додають стабілізатор.

Мутність залежить від довжини хвилі (λ). Ця залежність надає інформацію про розміри частинок. Метод, який ґрунтується на даній залежності, називається ***методом спектра мутності***.

Відомо, що для великих розсіюючих частинок рівняння В. Релея не виконується. Однак, для обмеженої області довжин хвиль, виконується рівняння, яке пов'язує мутність (τ) і довжину хвилі λ, запропоноване А. Ангстремом у 1929 р :

$$\tau = const \cdot \lambda^{-n};\ \ell g\,\tau = const \cdot (-n) \cdot \ell g\lambda\,,$$

з якого випливає рівняння У. Хеллера: $Д = const \cdot \lambda^{-n}$

Параметр *n* менший за 4 (при n = 4 виникає співвідношення В. Релея) і залежить від розміру частинок дисперсної фази та від показників заломлення. Побудувавши за експериментальними даними залежності $\ell g\,\tau$ (або $\ell g Д$) від $\ell g\lambda$, можна пересвідчитися у виконанні співвідношення А. Ангстрема, а також визначити значення *n*. Користуючись значеннями показника заломлення *n* можна визначити розмір розсіюючих частинок (для полідисперсної системи середній розмір частинок) та їх концентрацію.

Метод спектра мутності є інформативним при дослідженні так званих «погано визначених» дисперсних систем, відомості про які дуже важливі для атмосферної оптики, біотехнології, бактеріології та інших областей. Під

«поганою визначеністю» дисперсних систем мається на увазі відсутність даних про розміри, форму, концентрацію і показник заломлення.

Метод спектра мутності дозволяє отримати відомості про властивості (розподіл частинок за розмірами, концентрацією, показником заломлення) різноманітних дисперсій (наприклад, колоїдних ПАР, білків, ДНК, ліпосом, вірусів, мітохондрій).

Для проведення фотометричних досліджень використовують спектрофотометри та фотоелектроколориметри.

Колориметр-нефелометр ФЭК-56 М. Прилад призначений для вимірювань в діапазоні довжин хвиль 315–630 нм. Необхідний спектральний діапазон виділяється за допомогою світлофільтрів. Прилад забезпечує вимірювання оптичної густини в межах від «0» до «3,0», але оптимальний інтервал для вимірів – від 0,2 до 0,7. Частина шкали оптичної густини від 1,3 до 3,0 служить для орієнтовних вимірювань. Вимірювальні барабани мають дві шкали: чорна – для вимірювань коефіцієнтів пропускання і червона – для вимірювань оптичної густини.

Правила роботи:

1. Вимірювання на приладі можна починати через 30 хвилин після включення блоку живлення в електромережу. Ручка регулятора чутливості приладу завжди повинна знаходитися в одному положенні.

2. Встановити «електричний нуль» приладу. Для цього при закритій шторці рукояткою «нуль» привести стрілку мікроамперметра до «0».

3. Ввести в робочу камеру приладу кювети з дистильованою водою (контрольним розчином) в правий і лівий світловий потік.

4. Кювети встановлюють в робочій камері приладу на однаковій відстані від джерела світла. Робочі поверхні кювет необхідно ретельно протирати перед кожним вимірюванням.

5. Налаштувати прилад за контрольними розчинами. Для цього відкрити шторки і обертанням лівого барабана встановити стрілку мікроамперметра на «0». Правий барабан при цьому повинен знаходитись на нульовій позначці.

6. Ввести в лівий світловий потік кювету з вимірюваним розчином і, обертаючи правий барабан, вернути стрілку до нуля.

7. Показники оптичної густини зняти по червоній шкалі правого барабана.

Спектрофотометр СФ-46. Призначений для вимірювань коефіцієнта пропускання і оптичної густини в спектральному діапазоні 186–1100 нм. Діапазон вимірювань оптичної густини від 0 до 2.0. Конструктивною особливістю СФ-46 є диспергуючий елемент – увігнута дифракційна решітка для отримання монохроматичного променя світла.

Правила роботи:

1. Встановити в робоче положення фотоелемент і джерело випромінювання, відповідно до обраного спектрального діапазону вимірювань.

2. При роботі в області спектра 186–340 нм встановити перемикач ламп на кожусі освітлювача в положення «Д», при роботі в області спектра 340–1100 мн – в положення «Н»; при роботі в області спектра 186–620 нм встановити рукоятку перемикача фотоелементів у положення «Ф», при роботі в області спектра 620–1100 нм – в положення «К».

3. Закрити фотоелемент, поставивши рукоятку 7 шторки в положення «закр.» і перемикачем 5 встановити ширину щілини 0,15 нм.

4. Натиснути кнопку «мережа», після чого загоряється індикаторна лампа «мережа», натиснути клавішу «пуск» на клавіатурі мікропроцесорної системи (МПС), при цьому повинна висвітитися кома на табло МПС. Стабільна робота спектрофотометра забезпечується через 30 хвилин після його включення.

5. Встановити необхідну довжину хвилі, обертанням рукоятки 2 в бік збільшення довжин хвиль. Якщо при цьому шкала повернеться на більшу величину, то необхідно повернути її назад на 3–5 нм і знову підвести до необхідної поділки.

6. Помістити в кюветне відділення кювету з контрольним розчином і досліджуваними зразками.

7. Натиснути кнопку «Ш (0)», при цьому на фотометричному табло висвітиться значення сигналу в вольтах, пропорційне значенню темпового струму в фотоелементах.

8. Встановити рукояткою 8 «нуль» на фотометричному табло числове значення в діапазоні від 0,05 до 0,1.

9. Ввести в світловий потік кювети з контрольним розчином, повертаючи каретку рукояткою 6.

10. Відкрити фотоелемент, встановивши рукоятку 7 шторки в положення «відкр.». При відкритому фотоелементі забороняється піднімати кришку кюветного відділення! Це призводить до засвічування фотоелемента і припинення роботи приладу на менш, ніж на 10–20 хвилин.

11. Натискаючи клавішу «К (1)», рукояткою «щілина» встановити на фотометричному табло показники в діапазоні від 0,5 до 5,0. Спостерігаючи за миготінням коми на фотометричному табло, відрахувати 10 секунд і натиснути клавішу «К (1)».

12. Після настройки приладу переходять до вимірювань оптичної густини.

13. Натиснути клавішу «Д (5)». При цьому на фотометричному табло має з'явитися показник 0,000±0,001, а зліва індекс – «5».

14. Натиснути клавішу «ц/р», при цьому висвічується індикатор режиму «ц».

15. Встановити в світловий потік кювету з досліджуваним зразком.

16. Натиснути клавішу «Д (5)». Зняти показники оптичної густини з фотометричного табло.

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. При ультрамікроскопічному дослідженні гідрозолю золота в об'ємі $V_0 = 1{,}6 \cdot 10^{-11} м^3$ підраховано 70 частинок (*n*). Концентрація золю $C = 7 \cdot 10^{-6}$ кг/м^3, густина гідрозолю $d = 19{,}3 \cdot 10^3$ кг/м^3. Визначити середній радіус (м) частин дисперсної фази, прийнявши їх форму за сферичну.

Рішення: Знаючи певний оптичний об'єм V_0, в якому підраховано середнє число частинок *n*, масову концентрацію золю С і густину дисперсної фази *d*, знаходимо об'єм однієї частинки:

$$V = \frac{m}{n \cdot d} - \frac{C \cdot V_0}{n \cdot d}$$

З іншого боку, об'єм частинки сферичної форми дорівнює:

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 .$$

Отже: $V = \frac{C \cdot V_0}{n \cdot d} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^2$. Розраховуємо середній радіус частинок:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3C \cdot V_0}{4\pi \cdot n \cdot d}}; \; r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 7 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 3{,}14 \cdot 70 \cdot 19{,}3 \cdot 10^3}} = \sqrt[3]{19{,}801 \cdot 10^{-24}} = 2{,}705 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

Відповідь: середній радіус частинок дисперсної фази 2,705 · 10^{-8} м.

Приклад 2. За допомогою нефелометра порівнювали каламутність двох гідрозолів мастики однакових концентрацій. Отримали такі експериментальні дані: каламутність стандартного і досліджуваного золів однакові при висоті освітленої частини стандартного золю $h_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ м і при висоті освітленої частини досліджуваного золю $h_1 = 19 \cdot 10^{-3}$ м. Середній радіус частинок стандартного золю $r_0 = 120 \cdot 10^{-9}$ м. Визначити радіус частинок досліджуваного золю.

Рішення: При роботі з нефелометром в кювети наливають досліджуваний і стандартний розчин, при цьому інтенсивність світла, розсіяного досліджуваним розчином $I_p^I = I_p^0$, тобто виконується рівність:

$I_p^I \cdot K \cdot V^I \cdot C \cdot h = I_p^0 \cdot K \cdot V^0 \cdot C \cdot h^0$, оскільки інтенсивність світла, розсіяного кожною кюветою, пропорційна висоті її освітленої частини. В результаті одержуємо:

$$\frac{V^0}{V^I} = \frac{h^I}{h^0},$$

де V^0 – об'єм частинки стандартного розчину;

V^I – об'єм частинки досліджуваного розчину.

Оскільки об'єм сфери $V = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$, то $\frac{r_0^3}{r_1^3} = \frac{h^I}{h^0}$, звідки

$$r_1 = \sqrt[3]{\frac{r_0^3 \cdot h_0}{h_1}} = \sqrt[3]{\frac{(120 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{19 \cdot 10^{-3}}} = 76{,}89 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

Відповідь: радіус частинок досліджуваного гідрозолю дорівнює $76{,}89 \cdot 10^{-9}$ м.

Приклад 3. Потік світла з довжиною хвилі λ= 528 нм, проходячи через емульсію CCl_4 у воді, що знаходиться в кюветі з товщиною шару l = 5 см, послаблюється в результаті світлорозсіювання в 2 рази. Визначте радіус частинок дисперсної фази, якщо її об'ємна частка C_V = 0,8 %, показник заломлення CCl_4 n_1 = 1,460, води n_0 = 1,333. Світло розсіюється відповідно рівнянню Релея і поглинається згідно із законом Бугера-Ламберта-Бера.

Рішення: Рівняння Релея для інтенсивності розсіяного світла одиницею об'єму дисперсної системи:

$$I_p = I_0 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2}\right)^2 \frac{\nu V^2}{\lambda^4} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4}\left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2}\right)^2 \frac{4\pi r^3 C_V}{3} I_0,$$

де I_0 – інтенсивність вихідного падаючого світла;

λ – довжина хвилі падаючого світла;

ν – концентрація або число частинок дисперсної фази в одиниці об'єму дисперсійного середовища ($м^{-3}$);

n_1 і n_0 – показники заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища, відповідно;

k – константа; $V = \frac{4}{3}\pi r^3$;

r – радіус частинки дисперсної фази; об'ємна концентрація C_V є об'ємною часткою дисперсної фази в дисперсійному середовищі.

Інтенсивність світла після проходження через білий золь зменшується згідно рівняння Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \log\frac{I_0}{I_п} = \frac{\tau l}{2{,}3}.$$

За умовами задачі $I_0 / I_п = 2$, тоді $\tau = \frac{2{,}3D}{l} = \frac{2{,}3 \log 2}{0{,}05} = 13{,}85 м^{-1}$.

Підставляючи отримане значення у рівняння Релея, знаходимо радіус краплин емульсії:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau\lambda^4}{32\pi^4 C_V}\left(\frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2}\right)^2} = \sqrt[3]{\frac{13{,}85 \cdot (5{,}28 \cdot 10^{-7})^4}{32 \cdot 3{,}14^4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}}\left(\frac{1{,}460^2 + 2 \cdot 1{,}333^2}{1{,}460^2 - 1{,}333^2}\right)^2} = 22{,}3 \text{ нм}$$

Відповідь: радіус частинок дисперсної фази дорівнює $2{,}23 \cdot 10^{-8}$ м або 22,3 нм.

ХІД РОБОТИ

1. **Приготування розчину молока.** Для приготування розчину для дослідження, суцільне молоко розбавляють у 400–500 разів. Для цього в мірну колбу об'ємом 100 мл піпеткою відбирають 0,25 або 0,2 мл молока і доводять до мітки дистильованою водою.

2. **Вимірювання оптичної густини (*Д*) розчину молока при різних довжинах хвиль.** Оптичну густину розчину вимірюють на спектрофотометрі СФ-46 або за допомогою колориметра-нефелометра ФЕК-56М.

Для вимірювань використовують кювети $\ell = 1$ см. В кюветотримач кюветного відділення встановлюють дві кювети: одну з дистильованою водою, яку використовують як дисперсійне середовище, іншу – з досліджуваним розчином. Вимірюють оптичну густину в інтервалі довжин хвиль 400–900 нм. Результати заносять в Таблицю 17.

3. **Розрахунок мутності τ.** Для кожної довжини хвилі λ знаходять значення мутності τ за рівнянням:

$$\tau = 2{,}303 \cdot \frac{Д}{\ell},$$

де ℓ – товщина шару, яка дорівнює товщині кювети.

Результати заносять в Таблицю 17.

Таблиця 17

λ, **нм**	$\ell g\lambda$	$Д$	$\ell gД$	τ	$\ell g\tau$

4. **Побудувати спектр мутності, тобто залежність** $\ell gД = f(\ell g\lambda)$ або $\ell g\tau = f(\ell g\lambda)$ і визначити величину *n*.

Графіки в координатах $\ell gД = f(\ell g\lambda)$ або $\ell g\tau = f(\ell g\lambda)$, які згідно з рівняннями:

$$\ell gД = const \cdot (-n)\ell g\lambda \text{, і } \ell g\tau = const \cdot -\ell g\lambda$$

є прямими лініями. За графіком або аналітично, за методом найменших квадратів, знаходять тангенс кута нахилу прямої, який за абсолютним значенням дорівнює коефіцієнту *n* у наведених рівняннях.

В інтервалі $2{,}2 < n < 4$ величина *n* не залежить від співвідношення показників заломлення дисперсійного середовища і дисперсної фази.

5. **Розрахувати радіус частинок дисперсної фази.** Для цього за даними Таблиці 18, відповідно значенню *n*, визначають параметр *a*, який пов'язаний з розміром частинки *r*, довжиною хвилі λ і показником заломлення середовища n_0 співвідношенням:

$$a = \frac{2\pi \cdot n_0 \cdot r}{\lambda_{сер.}}$$

де $\lambda_{сер.}$ – середнє значення довжин хвиль, яке розраховують як середнє геометричне значення максимальної і мінімальної довжин хвиль у дослідному інтервалі: $\lambda_{сер.} = (\lambda_{\min} \cdot \lambda_{\max})^{1/2}$.

Таблиця 18

n	***a***	***n***	***a***	***n***	***a***
3,341	1,0	2,428	2,8	2,090	4,6
3,056	1,2	2,297	3,0	2,064	4,8
2,766	1,4	2,217	3,2	2,049	5,0
2,531	1,6	2,200	3,4	2,045	5,2
2,409	1,8	2,214	3,6	2,046	5,4
2,422	2,0	2,218	3,8	2,036	5,6
2,512	2,2	2,196	4,0	2,007	5,8
2,575	2,4	2,158	4,2	1,969	6,0
2,543	2,6	2,121	4,6	1,944	6,2

Якщо $n < 2{,}2$, то на величину *n* впливає співвідношення показників заломлення дисперсної фази ($n_ф$) і дисперсійного середовища (n_0). У цьому випадку, за відомими значеннями *n* та *a*, визначають параметр ρ:

$$\rho = 2a\left(\frac{n_ф}{n_0} - 1\right), \text{ звідки: } r = \frac{\lambda_{сер.} \cdot \rho}{4\pi(n_ф - n_0)}.$$

При кімнатній температурі показник заломлення частинок жиру в молоці та показник заломлення води дорівнюють відповідно 1,45 ($n_ф$) та 1,33 (n_0).

Питання для самоконтролю:

1. Методом ультрамікроскопії в оптичному об'ємі $2 \cdot 10^{-11}$ м^3 підраховано 100 частинок золю сульфуру. Масова концентрація золю $6{,}5 \cdot 10^{-5}$ кг/м^3, густина

золю $1 \cdot 10^3$ кг/м^3. Розрахувати середній радіус частинок дисперсної фази (в м), вважаючи їх форму сферичною.

2. Розрахувати середній радіус частинок гідрозолю кремнезему, користуючись даними, отриманими за допомогою нефелометра: висота освітленої частини стандартного золю $h_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ м, середній радіус його частинок $r_2 = 88 \cdot 10^{-9}$ м, висота освітленої частини невідомого золю $h_2 = 18 \cdot 10^{-3}$ м. Концентрації стандартного і невідомого золів однакові.

3. За допомогою нефелометра порівнюють світлорозсіювання стандартного і досліджуваного гідрозолів дисперсними фазами однакових концентрацій. Інтенсивність розсіяних світлових потоків однакова для висоти освітленої частини досліджуваного золю h_1 = 5 мм, стандартного – h_2 = 21 мм. Середній радіус частинок стандартного золю – 120 нм. Визначте радіус частинок досліджуваного золю.

4. Покажіть, у якому випадку і в скільки разів інтенсивність світла розсіяного дисперсною системою більше: під час освітлення синім світлом ($\lambda_1 = 410$ нм) чи червоним світлом ($\lambda_2 = 630$ нм)? Світлорозсіювання відбувається за рівнянням Релея, а інтенсивності падаючих монохроматичних світлових потоків однакові.

5. Використовуючи рівняння Релея, порівняйте інтенсивності світла, розсіяного двома емульсіями з однаковими радіусами частинок і концентраціями: бензену (n_1 = 1,501) у воді і н-пентану (n_1 = 1,357) у воді. Показник заломлення води n_0 = 1,333.

6. Використовуючи закономірності світлорозсіювання відповідно до теорії Релея і послаблення світлового потоку відповідно до закону Бугера-Ламберта-Бера, обчисліть радіус частинок емульсії гліцерину в CCl_4 за результатами вимірювання оптичної густини D = 0,347 в кюветі з товщиною поглинаючого шару 5,01 см із довжиною хвилі світла λ = 400 нм. Концентрація C_V = 0,2 г/л; густина і показник заломлення дисперсної фази дорівнюють 0,945 г/см^3 і 1,653, відповідно, показник заломлення води – 1,333.

7. Золь диоксиду кремнію складається з частинок радіусом $2{,}37 \cdot 10^{-8}$ м. Визначте на який висоті від початкового рівня концентрація частинок зменшиться в два рази, якщо відомо, що густина частинки і рідини складають відповідно $2{,}13 \cdot 10^3$ і $1{,}05 \cdot 10^3$ кг/м^3, а температура дорівнює 23 °С.

8. Визначити радіус колоїдної частинки, яка осідає в рідкому середовищі зі швидкістю $4{,}0 \cdot 10^{-4}$ м/с якщо відомо, що в'язкість середовища дорівнює $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м^2, а густина частинки і рідини складають відповідно 2,8 · 103 і $1{,}05 \cdot 10^3$ кг/м^3.

9. Як зміниться світлорозсіяння дисперсної системи, якщо діаметр частинок твердої фази збільшити в 3 рази, а їх концентрацію зменшити в 15 разів.

10. Як зміниться мутність дисперсної системи, що складається зі сферичних частинок, якщо об'єм цих частинок збільшити в 1,5 рази, а довжину світла змінити з 500 нм до 600 нм?

Лабораторна робота XI

ВИЗНАЧЕННЯ ІЗОЕЛЕКТРИЧНОЇ ТОЧКИ ЖЕЛАТИНИ ЗА ЗАЛЕЖНІСТЮ СТУПЕНЯ НАБУХАННЯ ТА МУТНОСТІ ВІД pH СЕРЕДОВИЩА

Мета роботи: Опанувати методи фізико-хімічного аналізу за якими можна визначити ізоелектричну точку амфотерного поліелектроліту.

Прилади і матеріали:

1. pH-тестер.
2. Колориметр (ФЕК–56М або КФК-3) з кюветами (1–3 см).
3. Розчин CH_3COOH, 0,2М.
4. Розчин CH_3COONa, 0,2М.
5. Розчин $(NH_4)_2SO_4$, перенасичений.
6. Хлоридна кислота, 0,05М.
7. Калію гідроксид, 0,01М.
8. Спирт етиловий, 96 %.
9. Желатина харчова.
10. Хімічний посуд.
11. Водяна баня, термометр, секундомір.

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Високомолекулярними сполуками (ВМС) називають речовини природного та синтетичного походження з молекулярною вагою від декількох тисяч до декількох мільйонів а.о.м.

Процес утворення розчину ВМС відбувається після процесу його набухання. *Набухання* – це збільшення об'єму полімеру в результаті вибіркового поглинання низькомолекулярного розчинника, яке буває *необмежене* й *обмежене.*

Кількісними характеристиками процесу набухання є:

- ступінь набухання;

- швидкість набухання.

Ступінь набухання:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{m_p}{m_0} \qquad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{V_p}{V_0}$$

де m_0, V_0 – маса і об'єм полімеру до набухання; m, V – маса і об'єм після набухання; m_p, V_p – маса і об'єм розчинника, що поглинув досліджуваний зразок полімеру.

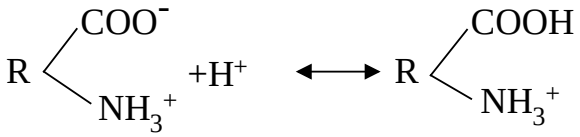
Величину α можна визначити тільки для полімерів, які набухають обмежено тому, що за необмеженого набухання зразок полімеру починає розчинятись і маса його зменшується.

Поліамфоліти. Ізоелектричний стан та ізоелектрична точка білка.

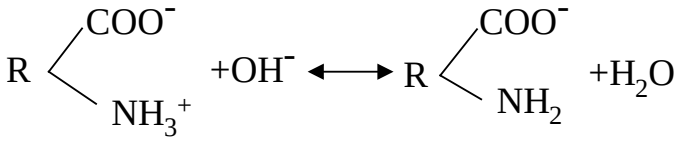
Поліелектроліти – це полімери, молекули яких містять іоногенні групи, здатні до дисоціації у воді та інших полярних розчинниках. Ступінь дисоціації поліамфолітів залежить від їх природи, pH та іонного складу розчину.

Наприклад, желатина є продуктом переробки колагену – поширеної в природі білкової речовини. В молекулах желатини містяться як кислотні (карбоксильні), так і основні (аміно) групи. Тому, у водних розчинах желатина виявляє властивості, характерні для амфотерних поліелектролітів, тобто, відбувається одночасно іонізація кислотних і основних груп.

У кислому середовищі білкова молекула заряджається позитивно:



У лужному середовищі – негативно:



У нейтральному середовищі заряд білкової молекули визначається співвідношенням кількості вільних –COOH і $–NH_2$ груп та ступенем їх дисоціації.

Для поліамфолітів характерний такий стан, в якому число іонізованих кислотних груп дорівнює числу іонізованих основних, тобто сумарний заряд макромолекули дорівнює нулю. Це спостерігається за певної концентрації іонів Гідрогену, що відповідає ***ізоелектричній точці*** (ІЕТ). В ізоелектричному стані макромолекула намагається згорнутись у *найбільш щільний клубок*.

Значення pH, при якому білок знаходиться в ***ізоелектричному стані***, тобто, в такому стані, при якому кількість різнойменних зарядів однакова і його загальний заряд дорівнює нулю, називається ***ізоелектричною точкою*** цього білка.

Зміна форми макромолекули в залежності від реакції середовища визначає властивості білків. Якщо:

pH < ІЕТ – дисоціація карбоксильних груп загальмована, відбувається розгортання макромолекулярних клубків поліамфоліту, що супроводжується зростанням в'язкості і зменшенням мутності розчину; макромолекули містять переважно позитивно заряджені групи $–RNH_3^+$ і при електрофорезі рухаються до негативного електроду.

pH > ІЕТ – переважає процес дисоціації кислотних груп, макромолекули набувають негативного заряду, згортаються в щільні клубки і при електрофорезі рухаються до позитивного електроду.

pH = ІЕТ – макромолекула намагається згорнутись у найбільш щільний клубок, відсутнє переміщення макромолекул під дією зовнішнього електричного поля, спостерігається мінімальна в'язкість розчину, максимальне світлорозсіювання і набухання, найбільший осмотичний тиск.

ІІ. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. До якого полюса будуть рухатися молекули альбуміну під час електрофорезу в буферному розчині з концентрацією іонів гідрогену $[H^+] = 1{,}32 \cdot 10^{-6}$ моль/л, якщо ізоелектричний стан цього білка наступає при pH = 4,8?

Розраховуємо pH буферного розчину:

$$pH = -\ell g\left[H^+\right] = -\ell g(1{,}32 \cdot 10^{-6}) = 6 - 0{,}12 = 5{,}88$$

Оскільки значення pH буферного розчину більше за ізоелектричну точку альбуміну (pH > ІЕТ), то частинки альбуміну набувають негативного заряду (внаслідок іонізації груп –COOH) і будуть рухатися до позитивно зарядженого електрода.

Відповідь: частинки молекули альбуміну з ізоелектричною точкою 4,8 у буферному розчині з $[H^+] = 1{,}32 \cdot 10^{-6}$ моль/л будуть рухатися до позитивного електроду.

Приклад 2. Побудуйте криву кінетики набухання каучуку в CCl_4 у координатах α–τ за такими експериментальними результатами:

τ, хв.	5	30	90	150	210	240	270	300
α_τ	0,33	1,15	2,33	2,91	3,25	3,41	3,58	3,58

Визначте графічним способом константу швидкості набухання *k*.

Скористаємось рівняннями для швидкості обмеженого набухання:

$$\frac{d\alpha_\tau}{d\tau} = k \cdot (\alpha_{макс.} - \alpha_\tau); \quad \ell n \frac{\alpha_{макс.}}{\alpha_{макс.} - \alpha_\tau} = k \cdot \tau,$$

де α_τ – ступінь набухання полімеру в момент часу τ;

$\alpha_{макс.}$ – максимальний ступінь набухання;

k – константа швидкості набухання).

Залежність $\frac{\alpha_{макс.}}{\alpha_{макс.} - \alpha_\tau}$ від τ є лінійною. За умовою $\alpha_{макс.} = 3{,}58$. Обчислимо параметри для побудови графіка цієї залежності:

τ, хв.	5	30	90	150	210	240
$\frac{\alpha_{макс.}}{\alpha_{макс.} - \alpha_\tau}$	1,1	1,47	2,86	5,34	10,85	21,06
$\ell n \frac{\alpha_{макс.}}{\alpha_{макс.} - \alpha_\tau}$	0,097	0,387	1,052	1,676	2,38	3,047

З отриманого графіка визначаємо:

$$k = tg\alpha = 0{,}012 хв^{-1}$$

де *k* – тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис.

Відповідь: константа швидкості набухання *k* дорівнює 0,012 $хв^{-1}$.

ХІД РОБОТИ

I. Визначення ізоелектричної точки желатини за залежністю ступеня набухання від pH середовища.

Желатину ретельно подрібнити у ступці. У 7 мірних пробірок внести наважки желатини 0,2–0,3 г. Приготувати буферні розчини, склад яких зазначено в Таблиці 19. Об'єм кожного розчину становить 10 мл.

Таблиця 19

1	2	3	4	5	6	7	8
0,2М розчин CH_3COONa, мл	1,8	2,65	3,7	4,9	6,0	7,05	7,9
0,2М розчин CH_3COOH, мл	8,2	7,35	6,3	5,1	4,0	2,95	2,1
pH суміші	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2
Маса желатини до набухання, г							
Маса желатини після набухання, г							
Ступінь набухання, %							

Наливати розчини в пробірки слід за допомогою бюретки. Залишити пробірки з желатиною для набухання. Через годину желатину висушити

фільтрувальним папером і знову зважити. Визначити приріст ваги і розрахувати ступінь набухання. Результати представити за формою, наведеною в Таблиці 19.

Ступінь набухання **α** розраховують за рівнянням:

$$\alpha = \frac{a_2 - a_1}{a_1} \cdot 100$$

де a_1 *і* a_2 – маса або об'єм речовини до і після набухання.

Побудувати графік у координатах: ступінь набухання – pH розчину. За мінімумом набухання визначити ІЕТ желатини.

ІІ. Визначення ізоелектричної точки желатини за залежністю мутності від pH середовища.

1. Приготувати 100 мл 1,5 % розчину желатини у воді. Для цього наважку желатини (1,5 г) вносять у колбу з 80 мл води за кімнатної температури. Дають желатині набухати протягом 20–30 хв. Далі відбувається розчинення і вилучення домішок. Для вилучення останніх розчин над набухлою речовиною зливають у мірний циліндр і замінюють на ідентичний об'єм дистильованої води. Потім колбу нагрівають на водяній бані за 50 °С до повного розчинення желатини. Для уникнення термолізу желатини воду в бані не треба доводити до кипіння. Процес розчинення желатини можна прискорити, збовтуючи розчин у колбі. Розчин фільтрують, охолоджують, кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 100 мл та доводять об'єм до позначки дистильованою водою.

2. У пронумеровані колби (1–9) вносять по 10 мл відфільтрованого розчину желатини, потім додають розчини хлоридної кислоти, калію гідроксиду і води в об'ємах, як зазначено в Таблиці 20:

Таблиця 20

№ колби	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$V_{р\text{-}ну}$ HCl, мл	10	4	1	0,5	-	-	-	-	-
$V_{р\text{-}ну}$ KOH, мл	-	-	-	-	-	1	3	6	10
$V_{води}$, мл	-	6	9	9,5	10	9	7	4	-

1– без желатини

3. Вимірюють *pH* усіх приготовлених розчинів за допомогою pH-тестера.



Рис. 49. pH-тестер

4. Вимірюють оптичну густину *D* розчинів за допомогою приладу ФЕК-56М зі світлофільтром № 2 (λ = 364 нм) або КФК-3 (λ = 364 нм). Розчини з кювет після вимірювання знову виливають у колби.

5. Після закінчення вимірювань розчини в колбах 1 і 2 підкислюють, для чого в колбу 1 додають одну краплю концентрованої HCl, а в колбу 2 – дві краплі HCl і знову вимірюють значення *pH* і *D* цих розчинів.

6. Мутність розчинів розраховують за формулою: $\tau = 2{,}3\ D / l$.

7. Експериментальні дані та результати розрахунків записують у Таблицю 21.

Таблиця 21

Результати вимірювання *pH* і мутності розчинів желатини для визначення ізоелектричної точки

№ колби	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$V_{р\text{-}ну}$ HCl, мл	10	4	1	0,5	-	-	-	-	-
$V_{р\text{-}ну}$ KOH, мл	-	-	-	-	-	1	3	6	10
$V_{води}$, мл	-	6	9	9,5	10	9	7	4	-
pH розчину									
Оптична густина, *D*									
Мутність розчину, τ ($см^{-1}$)									

За результатами Таблиці 21 побудувати графік залежності мутності розчину від *pH* і за максимумом знайти ІЕТ желатини.

ІІІ. Висолювання желатини з водного розчину і дегідратація його спиртом.

Приготувати 50 мл 0,5 % водного розчину желатини. У дві пробірки налити по 2 мл 0,5 % розчину желатини і долити з бюретки по краплях до появи каламуті: в 1 – перенасичений розчин амонію сульфату, а в 2 – етиловий спирт. Потім в обидві пробірки з коагелем желатину додати дистильованої води, спостерігається зникнення каламуті, що вказує на оберненість процесу висолювання. Зробити висновок.

Питання для самоконтролю:

1. Охарактеризуйте процес утворення розчинів ВМС. У чому подібність і розходження між розчинами ВМС і розчинами низькомолекулярних сполук? Чи може пройти розчинення ВМС, якщо процес розчинення ендотермічний (екзотермічний)?

2. Ізоелектрична точка гемоглобіну знаходиться при pH 6,5. До якого електрода будуть рухатися частинки гемоглобіну під час електрофорезу в буферному розчині, що складається з 73,0 $см^3$ 0,2М розчину CH_3COOH і 122,0 $см^3$ 0,1М розчину CH_3COONa? Константа дисоціації CH_3COOH

дорівнює $1{,}75 \cdot 10^{-5}$.

3. Желатин поміщений у буферний розчин, концентрація іонів гідрогену в якому дорівнює 10^{-8} моль/л. Визначити знак заряду частинок желатину, якщо його ІЕТ дорівнює 4,7.

4. До якого електроду будуть рухатися при електрофорезі макромолекули гемоглобіну, якщо його помістити в буферний розчин, pH якого дорівнює 3. ІЕТ гемоглобіну дорівнює 6,7.

5. Як зміниться ступінь набухання полівінілу у воді при додаванні: а) натрію хлориду; б) калію роданіду; в) калію сульфату? Відповідь обґрунтувати.

6. Розрахуйте, за який час зразок полімеру масою 2 г в процесі набухання поглинає 1 г розчинника, якщо константа швидкості набухання даного ВМС складає 0,01 $хв^{-1}$, а максимальний ступінь набухання α_{max} = 90 %.

7. У розчині міститься суміш білків – казеїн, гліадин і глобулін – з ІЕТ, які дорівнюють, відповідно 4,6; 9,8; 5,4. До яких електродів будуть рухатися молекули амінокислот при електрофорезі в нейтральному середовищі (pH = 7)?

8. Визначити графічним методом граничний ступінь набухання, використовуючи дані набухання полімеру в толуолі:

Час набухання τ, хв.	4	30	100	150	220	270
Ступінь набухання	0,30	1,20	3,2	3,4	3,58	3,58

9. У розчині міститься суміш білків: желатина і глобулін з ізоелектричними точками 4,7 і 5,4, відповідно. Визначте знак заряду частинок білків в розчині з pH = 5. До якого електрода при електрофорезі будуть рухатися молекули амінокислот?

10. pH ІЕТ альбуміну дорівнює 4,8. Білок помістили в буферну суміш із концентрацією іонів гідрогену $C_{H^+} = 10^{-5,82}$ моль/л. Визначте напрям руху молекул білка під час електрофорезу. Визначити знак заряду молекули альбуміну в розчині з pH = 6, якщо ізоелектрична точка білка дорівнює 4,8.

Лабораторна робота XII

ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ПОЛІМЕРУ ВІСКОЗИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Мета роботи: Засвоїти віскозиметричний метод визначення відносної, питомої та характеристичної в'язкості розчину полімеру та принцип розрахунку молекулярної маси ВМС.

Прилади і матеріали:

1. Віскозиметр.
2. Секундомір.
3. Терези технічні ВТ-200.
4. Фарфорова чашка, 100 мл.
5. Баня водяна.
6. Піпетки 1 мл, 2 мл, 5 мл, 10 мл – 5 шт.
7. Розчин полімеру.
8. Розчинник.

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

В'язкість розчинів ВМС. Для виміру в'язкості користуються приладами, які називаються *віскозиметрами*, найчастіше застосовують капілярні віскозиметри (капілярний віскозиметр Оствальда), в яких в'язкість визначається за часом витікання визначеного об'єму рідини через капіляр (Рис. 50).

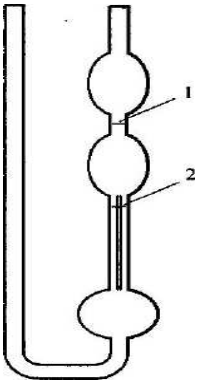


Рис. 50. Капілярний віскозиметр

Розрахунок в'язкості рідин виконують за ***формулою Ж. Пуазейля***:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^2}{8 \cdot V \cdot \ell} \cdot pt$$

де r – радіус капіляра; ℓ – довжина капіляра;

V – об'єм рідини, що виливається з капіляру;

p – тиск, під яким рідина протікає через капіляр; t – час витікання.

На практиці зазвичай визначають *відносну в'язкість*, тобто відношення в'язкості досліджуваної рідини η до відомої в'язкості розчинника η_0. Тоді, для того самого віскозиметра, з рівняння Ж. Пуазейля можна одержати співвідношення:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{pt}{p_0 t_0}$$

Якщо обидві рідини протікають через капіляр під тиском власної ваги, то відношення p/p_0 можна замінити відношенням їхньої щільності ρ/ρ_0, тоді

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

В'язкість можна визначити і за швидкістю вільного падіння в рідині кульки відомого об’єму і маси. У цьому випадку коефіцієнт в’язкості обчислюють за ***рівнянням Стокса***:

$$\eta = \frac{2}{9}\frac{r^2(\rho - \rho_0)}{\upsilon}\cdot g$$

де r – радіус кульки; ρ, ρ_0 – щільність матеріалу кульки і рідини відповідно; υ – швидкість падіння кульки; g – прискорення вільного падіння.

Полімери з довгими лінійними макромолекулами (каучук) мають *високу* в’язкість. Розчини полімерів з тією ж молекулярною масою, але сферичною формою молекул (глобулярні ВМС) мають *меншу* в’язкість. Звідси випливає, що в’язкість розчинів полімерів зростає пропорційно асиметрії їх молекул.

Для характеристики в’язкості розчину використовують величини:

- Відносна в’язкість, $\eta_{відн.} = \frac{t_p \cdot \rho_p}{t_0 \cdot \rho_0} = \frac{\eta_p}{\eta_0}$
- Питома в’язкість, $\eta_{пит.} = \frac{\eta_p - \eta_0}{\eta_0}$

Віскозиметричний метод – найпростіший метод визначення молекулярної маси полімеру, який базується на здатності макромолекул підвищувати в’язкість розчину тим більше, чим вища молекулярна маса розчиненої речовини. Цей метод непрямий і вимагає попереднього визначення констант у рівнянні, що виражає залежність в’язкості від молекулярної маси. Для визначення в’язкості розчину полімеру вимірюють час витікання однакових об’ємів розчину **(τ)** та розчинника **(τ_0)** через капіляр віскозиметра при заданій постійній температурі (Рис. 52). Зазвичай, *віскозиметр* – це судина з резервуарами, які з’єднані циліндричним капіляром. Процедура вимірювання зводиться до фіксації часу **τ** витікання досліджуваної рідини між рисками 1 і 2. У ретельно вимитий віскозиметр Оствальда наливають певний об'єм води, вносять віскозиметр у термостат, повільно засмоктують воду у верхню кульку вище мітки 1 і витримують 5–7 хвилин. Вийнявши грушу, дають рідині вільно витікати. Під час проходження рідини через верхню позначку вмикають секундомір, під час проходження її через нижню позначку секундомір вимикають. Проводять вимірювання декілька разів, намагаючись, щоб розходження в паралельних вимірюваннях становили не більше 0,5 с. Потім, вимірюють час витікання розчинів полімерів описаним вище методом, починаючи з найбільш розбавленого розчину. Переходячи до розчину з вищою концентрацією, необхідно якомога ретельніше за допомогою груші, видалити з

віскозиметра попередній розчин та промити піпетку і віскозиметр розчином наступної концентрації.

Відносну в'язкість знаходять за рівнянням:

$$\eta_{відн.} = \frac{\tau}{\tau_0}$$

де τ, τ_0 – час витікання розчину полімеру та розчинника, відповідно.

Питому в'язкість розраховують за формулою:

$$\eta_{пит.} = \eta_{відн.} - 1 = \frac{\tau}{\tau_0} - 1 = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$$

Зв'язок між *питомою* в'язкістю розчину та *молекулярною масою* розчиненої речовини встановлений ***Г. Штаудінгером***:

$$\eta_{пит.} = k \cdot M \cdot C \qquad \frac{\eta_{пит.}}{C} = k \cdot M$$

де C – масова концентрація розчиненої речовини, г/100 мл розчинника або г/л розчинника; M – молярна маса; K – стала, яка характерна для даного полімер гомологічного ряду в певному розчиннику.

В даному рівнянні відношення $\eta_{пит.}$/С – це *приведена* в'язкість, яка не залежить від концентрації:

$$\eta_{прив.} = \frac{\eta_{пит.}}{C}$$

Проте така закономірність спостерігається лише в сильно розбавлених розчинах. Тому, дане рівняння придатне для полімерів, у яких *відсутня міжмолекулярна взаємодія.*

Для полімерів, молекули яких взаємодіють між собою, молекулярну масу ВМС визначають за рівнянням ***Марка-Хувінка-Куна***:

$$[\eta] = k \cdot M^{\alpha}$$

де *[η]* – характеристична в'язкість;

K – константа, яка залежить від природи полімеру та розчинника;

α – параметр, який характеризує форму макромолекули в розчині та гнучкість ланцюгів і також залежить від природи розчинника ($\alpha \to 1$, коли молекула жорстка, згортається в клубок; $\alpha \to 0$, коли молекула розгорнута).

Значення α знаходяться в межах від *0,5* до *1,0.*

Значення K і α визначені для багатьох полімерних систем і характеризують природу і фракційний склад полімеру та природу розчинника (Таблиця 22).

Таблиця 22

Константи K і α для деяких систем

Полімер	α	Розчинник	*T, K*	$K \cdot 10^4$, дл/г
Полівініловий спирт	0,53	Вода	298	5,95
Полістирол	0,72	Толуен	298	2,40
Полістирол	0,72	Бензен	293	1,23
Полівінілацетат	0,72	Ацетон	308	1,02
Поліметилметакрилат	0,73	Толуен	298	0,71
Поліакрилонітрил	0,767	Диметилформамід	308	3,0

Для визначення *[η]* користуються графічним методом. Визначають [η] шляхом екстраполяції залежності приведеної в'язкості від концентрації $\eta_{прив.} = f(c)$ на вісь ординат, як це показано на Рис. 51.

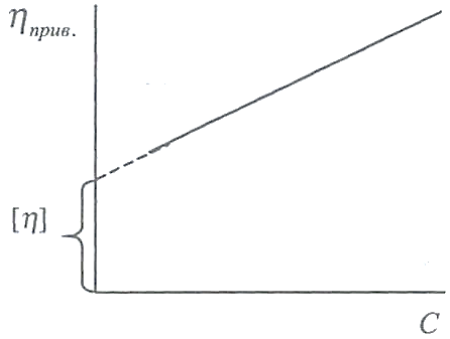


Рис. 51. Залежність приведеної в'язкості від концентрації полімеру

На вісі ординат відкладають значення $\eta_{пит.}$/С, що визначені експериментально для розбавленого розчину полімеру, а на вісі абсцис – відповідні концентрації. Відрізок, що відтинається отриманою прямою на вісі ординат, відповідає характеристичній в'язкості.

Характеристичною в'язкістю [η] називається граничне відношення *η/c* при концентрації розчину, що прямує до нуля.

Значення молярної маси полімеру можна розрахувати за формулою:

$$M^{\alpha} = \frac{[\eta]}{K}\ \text{, звідки}\ M = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}}$$

ІІ. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Шляхом вимірювання в'язкості розчинів полістиролу в толуені за допомогою капілярного віскозиметра отримані такі дані:

Концентрація розчину, г/л	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
Час витікання розчину τ, с	97,6	115,6	120,2	124,5	129,8	134,9

Розрахувати значення відносної, питомої, приведеної в'язкості розчинів полімерів і побудувати залежності $\eta_{пит.}/C = f(C)$. Визначити характеристичну в'язкість $[\eta]$.

Відносна в'язкість визначається, як відношення в'язкості розчину до в'язкості чистого розчинника:

$$\eta_{відн.} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Питома в'язкість розчину є збільшенням в'язкості за рахунок розчиненої речовини, віднесеним до в'язкості розчинника:

$$\eta_{пит.} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{відн.} - 1$$

Згідно рівняння Ж. Пуазейля, можна записати:

$$\eta_{відн.} = \frac{\rho \cdot \tau}{\rho_0 \cdot \tau_0} = \frac{\tau}{\tau_0} \qquad \eta_{пит.} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$$

де ρ, ρ_0 – щільність розчину і розчинника, відповідно;

τ, τ_0 – час витікання розчину і розчинника, відповідно.

Приведена в'язкість:

$$\eta_{пр.} = \frac{\eta_{пит.}}{C}$$

Результати розрахунків наведені нижче:

C, г/л	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
$\eta_{відн.}$	1,184	1,231	1,276	1,330	1,382
$\eta_{пит.}$	0,184	0,231	0,276	0,330	0,382
$\eta_{пит.}/C$, л/г	0,108	0,109	0,110	0,111	0,112

За даними Таблиці будуємо графік у координатах $\eta_{пит.}/C = f(C)$. Екстраполюючи залежність на нульову концентрацію, визначаємо значення характеристичної в'язкості: $[\eta] = \ell im\left(\frac{\eta_{пит.}}{C}\right)_{C \to 0} = 0{,}104 л/г$

Відповідь: характеристична в'язкість дорівнює 0,104 л/г.

Приклад 2. Для визначення молекулярної маси ВМС за методом віскозиметрії потрібно, щоб час витікання був не менше 100 с. Об'єм рідини, що витікає з капіляра, становить 10 $см^3$, довжина капіляра дорівнює 0,2 м. Рідина, в'язкість якої 1 мПа·с протікає під дією власної ваги, висота стовпа рідини дорівнює 0,27 м, а густина – 10^3 $кг/м^3$. Який радіус повинен мати капіляр?

Скористаємось рівнянням Ж. Пуазейля, перетворивши таким чином:

$$r = \sqrt[4]{\frac{8\eta\ell}{\pi\Delta P}\cdot V}$$

Розрахуємо об'ємну швидкість рідини з урахуванням вимог умови задачі:

$$V = \frac{10\cdot 10^{-6}}{100} = 10^{-7}\,м^3/с$$

Тиск стовпа рідини визначають за формулою:

$$P = h\cdot\rho\cdot g = 0{,}27\cdot 10^3\cdot 9{,}8 = 2{,}65\cdot 10^3\,Па$$

Підставляючи отримані результати в формулу, отримаємо:

$$r \le \sqrt[4]{\frac{8\cdot 10^{-3}\cdot 0{,}2}{3{,}14\cdot 2{,}65\cdot 10^3}\cdot 10^7} = 3{,}83\cdot 10^{-4}\,м$$

Відповідь: радіус капіляра повинен бути $3{,}83\cdot 10^{-4}$ м.

ХІД РОБОТИ

1. *Приготування розчинів полімеру різної концентрації.* Приготувати за допомогою піпеток п'ять розчинів полімеру шляхом розведення вихідного розчину вдвоє, втроє, в п'ять і десять разів (об'єм розчинів має бути не меншим 20 мл).

2. За допомогою гумової груші затягнути розчинник у віскозиметр трохи вище верхньої поділки. Грушу зняти і визначити час витікання розчинника від верхньої поділки до нижньої з точністю ± 1 с (вимірювання повторити 2–3 рази і розрахувати середнє значення).

3. Затягнути у віскозиметр найбільш розведений розчин полімеру і визначити час витікання розчину від верхньої поділки до нижньої з точністю ± 0,2 с (вимірювання повторити 2–3 рази і знайти середнє значення). Аналогічно виміряти час витікання всіх інших розчинів полімеру.

4. Після проведення всіх вимірювань віскозиметр декілька разів промивають розчинником. Експериментальні дані записують у Таблицю 23. Молекулярну масу *M* визначають за формулою Марка-Хувінка-Куна. Значення K і α знаходять з Таблиці 22.

Таблиця 23

№	$C_{полім.}$, г/л	τ, с	$\eta_{відн.}$	η	η/C
1	0,10				
2	0,20				
3	0,33				
4	0,50				
5	1,00				

Значення [η] знаходять із графічної залежності, наведеної на Рис. 52. На основі виконаних досліджень і розрахунків, зробити висновок.

Питання для самоконтролю:

1. Сутність віскозиметричного методу визначення молекулярної маси полімерів. Аналіз рівняння Марка-Хувінка-Куна.

2. Обчислити середню молярну масу ВМС (кг/моль), якщо характеристична в'язкість його розчину в толуені за температури 293К дорівнює $2{,}44 \cdot 10^{-3}$ м^3/моль, а константи рівняння Ж. Штаудінгера дорівнюють: $K = 1{,}61 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0{,}7$.

3. Наведіть рівняння Ж. Штаундінгера для концентраційної залежності в'язкості розчинів, область застосування рівняння.

4. Обчислити молярну масу полістиролу, якщо характеристична в'язкість його розчину в толуолі при 20 °С становить 0,12 дл/моль.

5. При зміні в'язкості поліізопрену в толуолі, за допомогою капілярного віскозиметра отримані дані:

С, г/л	0	1,94	3,24
τ витікання, с	171,5	234,0	282,6

Розрахувати значення відносної, питомої і приведеної в'язкості. Побудувати графік залежності приведеної в'язкості від концентрації. Визначити характеристичну в'язкість і константу Хаггінса.

6. Визначити графічно константи в рівнянні Марка-Куна-Хаувінка, якщо для розчину каучуку:

М, а.о.м.	100,000	380,000
[η], м^3/кг	0,71	1,76

7. Розрахувати молекулярну масу нітроцелюлози за даними характеристичної в'язкості розчину в ацетоні: [η]=0,204; К=$0{,}89 \cdot 10^{-5}$; α=0,9.

8. Визначте за рівнянням Марка–Хаувінка молярну масу натурального каучуку, якщо характеристична в'язкість його розчину в бензені $[\eta]$ = 0,126 м^3/кг, константа $K = 5 \cdot 10^{-5}$, параметр $\alpha = 0{,}67$.

9. Під час вимірювання в'язкості розчинів 1,4-цис-поліізопрену в толуені за допомогою капілярного віскозиметра одержано такі результати:

С, г/л	0	1,41	1,94	2,59	3,24	3,89
τ, с	171,5	216,1	234,0	257,3	282,6	308,1

Розрахуйте значення відносної, питомої, приведеної в'язкості розчинів полімерів і побудуйте графік залежності $\eta_{пит}/C = f(C)$. Обчисліть характеристичну в'язкість $[\eta]$ і віскозиметричну константу Хаггінса *K*.

10. Обчислити питому в'язкість розчину казеїну (щільність 1103,0 кг/м^3), якщо час витікання його із віскозиметра Оствальда за температури 295К дорівнює 28,0 с, а дистильованої води – 10,0 с. Щільність води за цієї температури дорівнює 998,50 кг/м^3, в'язкість – $1{,}005 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Тема І. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА І ТЕРМОХІМІЯ

1. Чому дорівнює тепловий ефект реакції?

а) різниці між сумами теплот згоряння вихідних речовин і теплот згоряння продуктів реакції, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти;

б) різниці між сумами теплот згоряння вихідних речовин і теплот згоряння продуктів реакції, поділених на відповідні стехіометричні коефіцієнти;

в) різниці між сумою теплот утворення вихідних речовин і сумою теплот згоряння продуктів реакції, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти;

г) різниці між сумою теплот згоряння вихідних речовин і сумою теплот утворення продуктів реакції, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти.

2. Внутрішня енергія системи – це:

а) сума кінетичної енергії всіх частинок системи та потенціальної енергії їх взаємодії, за винятком кінетичної і потенціальної енергії системи в цілому;

б) зміна енергії системи внаслідок протікання хімічної реакції;

в) сумарна величина розсіяної енергії системи;

г) повна енергії системи, за винятком кінетичної енергії частинок системи.

3. В яких системах критерієм напряму самочинного перебігу хімічних процесів є ентропія?

а) в ізольованих системах, для яких V = const та U = const;

б) в ізольованих системах, для яких P = const та U = const;

в) в ізольованих системах, для яких T = const та U = const;

г) в замкнених системах, для яких T = const та P = const.

4. Яке з наведених значень відповідає найбільш стійкому стану системи?

а) $\Delta G = 0$; б) $\Delta G < 0$; в) $\Delta S < 0$; г) $\Delta G > 0$.

5. Основний закон термохімії (закон Гесса) стверджує, що тепловий ефект хімічної реакції:

а) не залежить від шляху перебігу реакції;

б) залежить від природи вихідних речовин;

в) залежить від природи продуктів реакції;

г) не залежить від природи реагуючих речовин.

6. Ентропія, як одна з основних термодинамічних функцій, є мірою:
а) розсіяної енергії; б) внутрішньої енергії системи;
в) повної енергії системи;
г) енергії, яку можна використати для виконання роботи.

7. Енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал) є мірою:
а) енергії, яку можна використати для виконання роботи;
б) внутрішньої енергії системи;
в) розсіяної енергії;
г) повної енергії системи.

8. Зміна енергії системи може відбуватися не тільки внаслідок хімічних реакцій, а й фізичних процесів. Який фізичний процес не веде до зміни ентальпії?
а) розчинення солі у воді; б) плавлення льоду;
в) інтерференція світла; г) руйнування хімічних зв'язків.

9. Хімічна термодинаміка базується:
а) на трьох основних началах термодинаміки;
б) на різних законах і рівняннях фізики;
в) на двох основних законах; г) на законі збереження енергії.

10. Для ізобарного процесу тепловий ефект:
а) дорівнює зміні ентальпії; б) завжди максимальний;
в) дорівнює нулю; г) дорівнює зміні внутрішньої енергії.

11. Виберіть правильний вираз для Q_p:
а) $Q_p = dU + p \cdot dV$; б) $Q_p = dH$;
в) $Q_p = Q_v - p \cdot dV$; г) $Q_p = dU$.

12. Чому дорівнює значення стандартної ентальпії утворення простих речовин?
а) 1 кДж; б) 298 Дж; в) нуль; г) 100 кДж.

13. Шляхом порівнянням значень стандартної енергії Д. Гіббса визначте, яка газоподібна сполука термодинамічна найбільше стійка за стандартних умов:
а) HBr (-53,22 кДж/моль); б) Br_2(+3,14 кДж/моль);
в) C_2H_6 (-32,89 кДж/моль); г) HI (+1,30 кДж/моль).

14. Ентальпія, як термодинамічна функція:
а) залежить тільки від початкових і кінцевих параметрів;
б) залежить від шляху протікання процесу;
в) не є функцією стану системи; г) є мірою хаотичності системи.

15. Конденсованою системою називають систему в якій:

а) відсутня газоподібна фаза; б) відсутня тверда фаза;

в) відсутня рідка фаза; г) компоненти знаходяться в рідкому стані.

16. Перше начало термодинаміки належить до фундаментальних законів природи. В ізотермічних умовах його математичний вираз має вигляд:

а) $Q = A$; б) $Q = \Delta U$; в) $Q = \Delta U + p\,\Delta V$; г) $Q = \Delta H$.

17. Розрахунок теплових ефектів хімічних реакцій, якщо його не можна визначити експериментально, ґрунтується на законі Гесса, який стверджує, що тепловий ефект реакції визначається:

а) початковим і кінцевим станами системи;

б) способом перебігу реакції;

в) шляхом протікання реакції; г) кількістю проміжних етапів.

18. Термодинамічна система це:

а) сукупність матеріальних об'єктів, відділених від навколишнього середовища;

б) певна послідовність складових частинок сполуки;

в) сукупність матеріальних і нематеріальних об'єктів;

г) сукупність матеріальних об'єктів і навколишнього середовища.

19. Система знаходиться в стані ізобарно-ізотермічної рівноваги. Яку функцію потрібно вибрати для опису процесу:

а) енергію Гіббса; б) енергію Гельмгольца;

в) ентальпію; г) ентропію.

20. Синтез деяких речовин відбувається в ізольованій системі. Яка функція є критерієм напрямку перебігу самочинного процесу.

а) ентропія; б) енергія Гіббса;

в) енергія Гельмгольца; г) ентальпія.

Тема ІІ. ХІМІЧНА КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ

1. Швидкість хімічної реакції – це...

а) час, за який повністю витрачається одна з початкових речовин;

б) час, за який закінчується реакція;

в) зміна кількості реагентів (або продуктів реакції) в одиницю часу в одиниці об'єму;

г) час, за який повністю витрачаються реагуючі речовини.

2. Константа швидкості k в законі діючих мас – це…

а) швидкість реакції при концентраціях реагуючих речовин 1 моль/л;

б) безрозмірний коефіцієнт пропорційності між швидкістю і концентраціями;

в) коефіцієнт в рівнянні Вант-Гоффа;

г) зміна концентрації речовини до моменту закінчення реакції.

3. Який з результатів визначення константи рівноваги K_p в реакції $PCl_5 \leftrightarrow PCl_3 + Cl_2$ правильний, якщо до моменту переходу системи в рівноважний стан дисоціювало 54 % PCl_5, а вихідна концентрація PCl_5 становила 1 моль/л?

а) K_p = 0,634; б) K_p = 0,46; в) K_p = 1,578; г) K_p = 0,54.

4. Загальний порядок хімічної реакції – це...

а) сума показників ступенів у кінетичному рівнянні швидкості реакції;

б) число молекул, що приймають участь в реакції;

в) сума коефіцієнтів в рівнянні реакції;

г) число молекул, що утворюються в реакції.

5. Більшість хімічних реакцій складається з декількох елементарних реакцій (елементарних стадій). Кількість молекул, що одночасно приймають участь у елементарній реакції, називають…

а) загальним порядком реакції; б) перехідним комплексом реакції;

в) стихіометрією процесу; г) молекулярністю реакції.

6. Яку роль виконує каталізатор у каталітичних реакціях?

а) утворює проміжну сполуку, яка легко розкладається на продукт реакції;

б) змінює швидкість прямої реакції та оборотної реакцій;

в) не впливає на стан хімічної рівноваги;

г) всі відповіді вірні.

7. Якими є характерні особливості кінетики хімічної реакції першого порядку?

а) швидкість реакції пропорційна поточній концентрації;

б) логарифм швидкості реакції пропорційний концентрації;

в) логарифм поточної концентрації пропорційний часу;

г) швидкість реакції обернено пропорційна часу.

8. Якщо реакція протікає в дві стадії, а продукт першої стадії є вихідною речовиною другої стадії, то така реакція має назву:

а) послідовна реакція; б) обернена реакція;

в) спряжена реакція; г) паралельна реакція.

9. Як зміниться швидкість реакції $2H_2 + O_2 = 2\ H_2O_{(р.)}$, якщо збільшити тиск у 5 разів?

а) збільшиться у 125 разів; б) зменшиться у 125 разів;

в) збільшиться у 25 раз; г) зменшиться у 25 раз.

10. Як зміниться швидкість прямої реакції $2A \rightarrow B + C$ після того, як прореагує 50 % початкової кількості речовини А?

а) зменшиться у 4 рази; б) зменшиться у 2 рази;

в) збільшиться у 4 рази; г) збільшиться у 2 рази.

11. Вкажіть порядок і молекулярність реакції гідролізу сахарози $C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6$(фруктоза) + $C_6H_{12}O_6$(глюкоза):

а) мономолекулярна другого порядку;

б) мономолекулярна, першого порядку;

в) бімолекулярна, другого порядку;

г) бімолекулярна, псевдопершого порядку.

12. Кінетичні вимірювання показали, що швидкість реакції $2NO + O_2 = 2NO_2$ описується кінетичним рівнянням $v = k[NO]^2 \cdot [O_2]$. В якому молярному співвідношенні потрібно ввести NO і O_2 в реакцію, щоб швидкість реакції була максимальною?

а) $[NO]:[O_2] = 1:1$;

б) у стихіометричному співвідношенні $[NO]:[O_2] = 2:1$;

в) $[NO]:[O_2] = 1: 2$;

г) швидкість реакції не залежить від співвідношення реагентів.

13. Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3. У скільки разів зміниться швидкість цієї реакції при збільшенні температури на 30°?

а) в 27 разів; б) в 9 разів; в) в 18 разів; г) в 36 разів.

14. Швидкість деякої реакції збільшується в 3,9 рази при підвищенні температури реакційної суміші на 10 °С. У скільки разів збільшиться швидкість при підвищенні температури від 40 до 75 °С?

а) у 7,8 разів; б) у 15,6 разів; в) у 3,9 разів; г) у 13,6 разів.

15. Розчинення зразка алюмінію в розчині калію гідроксиду при 20 °С закінчується через 36 хвилин, а при 40 °С такий же зразок металу розчиняється за 4 хвилини. За який час даний зразок розчиниться при 65 °С?

а) за 15,4 с; б) за 1,5 хв.; в) за 30 с; г) практично миттєво.

16. Для наближеної оцінки швидкості реакції використовують емпіричне правило Вант-Гоффа, згідно якому при підвищенні температури на кожні 10

градусів швидкість реакції збільшується в 2–4 рази. Це правило було встановлене для реакцій, що відбуваються при невисоких температурах, і пов'язане з поняттям температурного коефіцієнта швидкості реакції γ, яке визначається співвідношенням:

а) $\gamma = \frac{(t+10)^2}{t^2} = 2-4;$ б) $\gamma = \frac{(t+10)}{t} = 2-4;$

в) $\gamma = \frac{k_t+10}{k_t} = 2-4;$ г) $\gamma = \frac{(k_t+10)^2}{k_t} = 2-4.$

17. Яку роль відіграють ферменти в біохімічних реакціях?

а) знижують енергію активації реакції;

б) підвищують енергію активації;

в) інгібують процес реакції;

г) змінюють константу швидкості реакції.

18. Жодна хімічна реакція не протікає миттєво. У всіх реакціях між реагентами і продуктами існує певне проміжне утворення – так званий перехідний стан або активований комплекс. Активований комплекс – це...

а) вже не реагенти, але ще не продукти;

б) продукт, одержаний під впливом випромінювання;

в) безперервна сукупність всіх конфігурацій ядер, що відповідають переходу від реагентів до продуктів;

г) реагент, що має найнижчу ентальпію утворення.

19. Хімічна рівновага в системі: $3H_{2(г)} + N_{2(г)} \leftrightarrow 2NH_{3\ (г)}$, $\Delta H^0 298 = -184$ кДж, при зміні зовнішніх умов зміститься:

а) при підвищенні тиску праворуч; б) при зниженні тиску праворуч;

в) при введення каталізатора ліровуч;

г) при зменшенні концентрації NH_3 ліворуч.

20. За температури 1000 °С константа рівноваги реакції:

$FeO + CO \leftrightarrow Fe + CO_2$, дорівнює 0,5. Який результат розрахунку значення рівноважної концентрації CO і CO_2 правильний за умови, що вихідна концентрація кожної з речовин становить 0,05 та 0,01 моль/л, відповідно, об’єм суміші дорівнює 1 л.

а) $[CO_2]_р = 0{,}02$ моль/л, $[CO]_р = 0{,}04$ моль/л;

б) $[CO_2]_р = 0{,}02$ моль/л, $[CO]_р = 0{,}02$ моль/л;

в) $[CO_2]_р = 0{,}04$ моль/л, $[CO]_р = 0{,}04$ моль/л;

г) $[CO_2]_р = 0{,}01$ моль/л, $[CO]_р = 0{,}01$ моль/л.

Тема ІІІ. РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА ЕЛЕКТРОЛІТІВ

1. Відповідно закону Рауля, відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює:

а) молярній частці розчиненої речовини;

б) молярній частці розчинника;

в) масовій частці розчиненої речовини;

г) об'ємній частці розчиненої речовини.

2. Розчин, утворений додаванням до 100 г води 2,05 г натрій гідроксиду, має температуру кипіння на 0,496 °С вищу, ніж чиста вода. Який ступінь дисоціації розчиненої речовини?

а) 34 %; б) 90 %; в) 87 %; г) 25 %.

3. У рівнянні Вант-Гофа для визначенні величини осмотичного тиску P = CRT, P – осмотичний тиск (Па), R – універсальна газова стала (R = 8,314 Дж/(моль·К)), T – температура розчину за шкалою Кельвіна. Що таке С?

а) молярна концентрація розчину в моль/м^3;

б) молярна концентрація розчину в моль/л;

в) моляльна концентрація розчину в моль/1000 г розчинника;

г) молярна концентрація розчину в моль/см^3.

4. В якого з двох розчинів з однаковою масовою часткою – сахарози чи карбаміду – вища температура кипіння?

а) у розчину карбаміду; б) у розчину сахарози;

в) температура кипіння обох розчинів однакова;

г) це залежить від розчинника. Для водного розчину температура кипіння буде вищою для розчину сахарози.

5. Чому розчин нелеткої речовини може кипіти при нижчій температурі, ніж розчинник?

а) розчин нелеткої речовини не кипить при нижчій температурі, ніж розчинник;

б) причина полягає в негативному відхиленні від закону Рауля для реальних розчинів внаслідок взаємодії між компонентами розчину;

в) причина полягає в позитивному відхиленні від закону Рауля для реальних розчинів внаслідок розпаду асоціатів одного з компонентів розчину;

г) причина полягає у зменшенні тиску насиченої пари над розчином пропорційно мольній долі розчиненої речовини у відповідності до закону Рауля.

6. Яких іонів H^+ чи OH^- та в скільки разів більше у розчині, якщо його pH = 5?

а) OH^-; у $1 \cdot 10^9$ разів; б) H^+; у $1 \cdot 10^9$ разів;

в) H^+; у $5 \cdot 10^4$ разів; г) OH^-; у $5 \cdot 10^4$ разів.

7. Молярна електрична провідність, порівняно з питомою електричною провідністю, є більш придатним параметром для опису електричних властивостей розчинів, тому що:

а) функціональна залежність молярної електричної провідності від розведення є монотонною функцією;

б) функціональна залежність молярної електричної провідності від розведення не є монотонною функцією;

в) функціональна залежність питомої електричної провідності від розведення є монотонною функцією;

г) експериментальне визначення молярної електричної провідності у порівнянні з експериментальним визначенням питомої електричної провідності є набагато простішим.

8. При розведенні розчину оцтової кислоти ступінь дисоціації зросла від 0,05 до 0,20. Як при цьому зміниться молярна електрична провідність розчину оцтової кислоти при нескінченному розведенні?

а) залишиться незмінною; б) зросте в 2 рази;

в) зменшиться в 2 рази; г) зросте в 4 рази.

9. Знайти правильне твердження: «Додавання натрій ацетату до розчину ацетатної кислоти…»

а) зумовлює зменшення ступеня дисоціації кислоти;

б) зумовлює збільшення ступеня дисоціації кислоти;

в) спричиняє збільшення ступеня дисоціації кислоти;

г) призводить до зростання ступеня дисоціації солі.

10. Розрахувати константу дисоціації електроліту, якщо його ступінь дисоціації в 0,1М розчині дорівнює 10 %.

а) $1{,}0 \cdot 10^{-3}$; б) $1{,}0 \cdot 10^{-4}$; в) $1{,}0 \cdot 10^{-5}$; г) $1{,}0 \cdot 10^{-6}$.

11. Яким повинен бути тиск пари рідини при кипінні?

а) рівним атмосферному; б) максимальним;

в) рівним тиску насиченої пари при 273К;

г) рівним тиску насиченої пари при кімнатній температурі.

12. Розрахувати значення ізотонічного коефіцієнту для сульфату цинку, вважаючи його дисоціацію повною:

а) i = 2; б) i = 0; в) i = 1; г) i = 3.

13. У 190 г води розчинили 10 г цукру. Яка масова частка цукру в розчині?

а) 0,1; б) 10; в) 0,4; г) 0,05.

14. Ступінь дисоціації сульфіту калію у водному розчині з концентрацією 1 моль/л дорівнює 0,75. Обчисліть концентрацію іонів калію в розчині.

а) 0,75 моль/л; б) 2,25 моль/л; в) 1,5 моль/л; г) 2 моль/л.

15. Чому дорівнює концентрація іонів H^+ в розчині КОН з концентрацією 0,01 моль/л за умови, що гідроксид калію дисоціював без залишку?

а) 10^{-12} моль/л; б) 0,01 моль/л;

в) 10^{-14} моль/л; г) оскільки розчин лужний, в ньому не можуть бути присутні іони H^+ (тобто $[H^+] = 0$).

16. Розрахуйте pH: а) 0,1М розчину хлоридної кислоти; б) 1М розчину калію гідроксиду, вважаючи, що вказані речовини дисоціюють повністю.

а) 1; 14; б) 7; 7; в) 14; 0; г) 2; 12.

17. Який об’єм розчину 2н H_2SO_4 необхідно взяти для приготування 500 мл 0,5н розчину?

а) 0,15 л; б) 125 мл; в) 107 мл; г) 150 мл.

18. До якого об’єму води потрібно додати 100 мл 20 % розчину сульфатної кислоти, густина якого дорівнює 1,14 г/мл, щоб отримати 5 % розчин?

а) 401 мл; б) 342 мл; в) 507 мл; г) 320 мл.

19. Водно-спиртовий розчин, що містить 15 % спирту, кристалізується за температури -10,26 °С. Яка величина молярної маси спирту?

а) 38 г/моль; б) 64 г/моль; в) 32 г/моль; г) 76 г/моль.

20. Чому дорівнює осмотичний тиск розчину, що містить 16 г сахарози $C_{12}H_{22}O_{11}$ і 350 г води, за температури 293 К?

а) 153 кПа; б) 311 кПа; в) 227 кПа; г) 410 кПа.

Тема IV. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. ЕЛЕКТРОХІМІЯ

1. Для визначення ступеня дисоціації слабкого електроліту за методом кондуктометрії, експериментально необхідно виміряти:

а) опір розчину; б) електрорушійну силу;

в) граничну молярну електропровідність електроліту;

г) добуток розчинності електроліту.

2. Кондуктометричне титруванні суміші кислот HCl і CH_3COOH проводять 1М розчином MH_4OH. Який параметр вимірюють під час титрування?

а) електропровідність розчину; б) pH середовища;

в) потенціал системи;

г) кут обертання площини поляризованого світла.

3. Питома електрична провідність – це…

а) електрична провідність 1 $м^3$ розчину;

б) електрична провідність 1 $дм^3$ розчину;

в) електрична провідність 1 $см^3$ розчину;

г) електрична провідність 1 моль розчину.

4. Яким приблизно буде потенціал водневого електроду, зануреного у дистильовану воду при стандартній температурі?

а) -0,4В; б) -0,8В; в) 0В; г) +0,4В.

5. Одним із сучасних методів вимірювання pH біологічних рідин є потенціометричний, гальванічне коло якого складають з індикаторного електроду та електроду порівняння. Який із запропонованих електродів можна застосувати як індикаторний електрод?

а) хлорсрібний; б) платиновий; в) скляний; г) срібний.

6. Що називається електродом другого роду?

а) електрод, що складається з металу, який вкрито шаром його важкорозчинної солі і зануреного в розчин, який містить аніони цієї солі;

б) електрод, що складається з металу, вкритого шаром його важкорозчинної солі і зануреного в розчин, який містить катіони цієї солі;

в) електрод, що складається з металу або неметалу, зануреного в розчин, який містить його іони;

г) електрод, що складається з неметалу, вкритого шаром його важкорозчинної солі і зануреного в розчин, який містить катіони цієї солі.

7. Для точного обчислення електрорушійної сили концентраційного гальванічного елементу (-) $AgO|AgNO_3(c=1)$ // $AgNO_3(c=2)|AgO$ (+) необхідно врахувати величину дифузійного потенціалу на межі:

а) $AgNO_3$ (с = 1) / $AgNO_3$ (с = 2); б) (-) AgO / $AgNO_3$ (с = 1);

в) $AgNO_3$ (с = 2) / AgO (+); г) (-) AgO / AgO (+).

8. Хлорсрібний електрод широко використовується як електрод порівняння при потенціометричному аналізі ґрунтових розчинів. Його будова відповідає схемі:

а) Ag / AgCl, КС1; б) Ag / $C1_2$;

в) (-)AgO / AgO(+); г) Ag / AgC1 / НС1 / скло / H^+.

9. Які з наведених іонів мають найбільшу швидкість руху?

а) гідроксонію; б) натрію; в) кальцію; г) алюмінію.

10. Потенціометрія – це фізико-хімічний метод дослідження, який має широке практичне застосування. Вкажіть окисно-відновний гальванічний елемент:

а) Pt / Sn^{2+}, Sn^{4+} // Fe^{3+}, Fe^{2+}/ Pt; б) Pt / H_2, CH_3COOH // KCl, AgCl, Ag;

в) Cu, $CuSO_4$ // $HgSO_4$, Hg; г) Cu, $CuSO_4$(a = 1) // (a = 2) $CuSO_4$, Cu.

11. Яким приблизно буде потенціал водневого електроду (н. у.), зануреного в розчин з pH = 2?

а) -0,12 В; б) -0,6 В; в) +0,12 В; г) +0,6 В.

12. Як змінюється ступінь дисоціації слабкого електроліту зі зменшенням концентрації розчину?

а) збільшується; б) зменшується;

в) проходить через максимум;

г) величина ступеня дисоціації слабкого електроліту не залежіть від концентрації розчину

13. Обернений відносно іонів кальцію електрод $Pb/Pb(COO)_{2(тв.)}$, $Ca(CaOO)_{2(тв.)}/Ca^{2+}$ належить до:

а) електродів третього роду; б) електродів другого роду;

в) електродів першого роду; г) редокс-електродів.

14. При розбавленні розчину ацетатної кислоти ступінь дисоціації зростає від 0,05 до 0,20. Як при цьому зміниться молярна електрична провідність ацетатної кислоти при нескінченному розведенні?

а) зросте в 4 рази; б) зросте в 2 рази;

в) зменшиться в 4 рази; г) залишиться незмінною.

15. Мідна пластинка занурена в 0,1М розчин купрум сульфату. Який потенціал виникає на межі поділу 2-х фаз?

а) контактний; б) мембранний; в) електродний; г) дифузний.

16. Дві слабкі кислоти в розчинах однакової молярної концентрації мають ступені дисоціації, що дорівнюють 0,5 % і 2 %, відповідно. Як будуть відрізнятися їхні константи дисоціації?

а) на 1,5 %; б) у 4 рази; в) у 16 раз; г) у 2 рази.

17. Яка концентрація KCl у розчині (в моль/л), питома електропровідність якого становить 0,28 См·м$^{-1}$, а молярна – 138,50 · 10^{-4} См·м^2·моль$^{-1}$.

а) 0,03; б) 0,02; в) 0,04; г) 0,05.

18. Що називають числом перенесення іону?

а) відношення кількості електрики, перенесеної іонами даного виду, до загальної кількості електрики, що пройшла через електроліт;

б) відношення загальної кількості електрики, що пройшла через електроліт до кількості електрики, перенесеної іонами даного виду;

в) добуток кількості електрики, перенесеної іонами даного виду, сталої Фарадея, концентрації електроліту та ступеню його дисоціації;

г) добуток кількості електрики, перенесеної іонами даного виду, та іонної електричної провідності даного іону.

19. На основі представленої схеми гальванічного елемента, робота якого відбувається за такою реакцією: Ni + $Pb(NO_3)_2$ ↔ $Ni(NO_3)_2$ + Pb, визначити величину ЕРС цього елемента, якщо [Ni^{2+}] = 0,01 моль/л, [Pb^{2+}] = 0,0001 моль/л.

а) 0,1 В; б) 0,160 В; в) 0,036 В; г) 0,2 В.

20. Електрод, потенціал якого залежить від концентрації досліджуваного розчину відповідно до рівняння Нернста, називається:

а) ртутним крапельним; б) індикаторним електродом;

в) електродом порівняння; г) стандартним.

Тема V. КОЛОЇДНІ СИСТЕМИ

1. Як зміниться інтенсивність світла, що розсіюється на сферичних колоїдних частинках, якщо радіус частин збільшити в 2 рази?

а) збільшиться в 64 рази; б) зменшиться в 64 рази;

в) збільшиться в 8 раз; г) зменшиться в 8 раз.

2. Будову колоїдної міцели можна уявити таким чином:.

а) Агрегат + потенціал визначальні іони = Ядро. Ядро + адсорбційний шар = Гранула. Гранула + дифузійний шар = Міцела;

б) Ядро + потенціал визначальні іони = Кристал. Кристал + адсорбційний шар = Гранула. Гранула + дифузійний шар = Міцела;

в) Ядро + адсорбційний шар = Гранула. Гранула + потенціал визначальні іони = Частинка. Частинка + дифузійний шар = Міцела;

г) Ядро + адсорбційний шар = Агрегат. Агрегат + потенціал визначальні іони = Частинка. Частинка + дифузійний шар = Міцела.

3. Що таке поріг коагуляції?

а) мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція;

б) мінімальна концентрація золю, при перевищенні якої спостерігається коагуляція;

в) мінімальна концентрація емульсії, при перевищенні якої спостерігається коагуляція;

г) мінімальна концентрація неелектроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція.

4. При виконанні якої з наведених умов стійкість колоїдної системи підвищується?

а) при збільшенні дзета-потенціалу понад певної межі;

б) при зниженні дзета-потенціалу нижче певної межі;

в) при збільшенні товщини дифузійного шару;

г) при збільшенні товщини адсорбційного шару.

5. Гідрозолі сірки, холестерину, каніфолі отримують, додаючи спиртові розчини цих речовин до води. Який метод при цьому використовується?

а) заміна розчинника; б) хімічна конденсація;

в) конденсація з пари; г) фізична конденсація.

6. Яка можна сформулювати правило Шульце-Гарді?

а) коагулюючу дію має лише той іон електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки, причому коагулююча здатність іона зростає при збільшенні його заряду;

б) у неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча дія зростає із зменшенням гідратації, причому ступінь гідратації зменшується, а коагулююча дія збільшується із зростанням радіуса іона;

в) коагуляцію здатні зумовити будь-які електроліти, але з помітного швидкістю вона починається при досягненні певної концентрації, яка має назву «поріг коагуляції»;

г) на поверхні агрегатів сорбуються в першу чергу ті іони, які входять до складу кристалічної гратки агрегату, причому їх орієнтація буде сприяти зниженню надлишку вільної поверхневої енергії.

7. У колоїдний розчин додано деяку кількість желатини для того, щоб:

а) підвищити його стійкість; б) знизити його стійкість;

в) зумовити коагуляцію;

г) підсилити дію електроліту-стабілізатора.

8. Колоїдні розчини з найвищим ступенем дисперсності одержують:

а) хімічною конденсацією; б) фізичною конденсацією;

в) диспергуванням; г) пептизацією.

9. Важливим способом ідентифікації колоїдного стану, тобто, гетерогенності системи, є проходження променів через систему. При цьому промені світла:

а) розсіюються у вигляді конуса; б) відбиваються;

в) поглинаються; г) спостерігається заломлення;

д) світло проникає всередину частин.

10. Коагулююча здатність електроліту залежить від:

а) валентності іону-коагулятора; б) концентрації електроліту;

в) ступеня дисперсності золю; г) густини золю;

д) об'єму золю.

11. Золь феруму(III) гідроксиду заряджений негативно. Вкажіть іони, які мають по відношенню до нього найменший поріг коагуляції:

а) Cu^{2+}; б) Cl^{-}; в) SO_4^{2-}; г) Na^{+}.

12. Визначте іони, що утворюють потенціалвизначальний, адсорбційний та дифузійний шари в міцелі гідрозолю, отриманого конденсаційним методом за допомогою хімічної реакції:

$Ba(NO_3)_2 + K_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2KNO_3$. Стабілізатор $Ba(NO_3)_2$.

а) Ba^{2+} – потенціалвизначаючий іон, NO_3^{-} – іони адсорбційного і дифузійного шару;

б) K^{+} – потенціалвизначаючий іон, NO_3^{-} – іони адсорбційного і дифузійного шару;

в) Ba^{2+} – потенціалвизначаючий іон, SO_4^{2-} – іони адсорбційного і дифузійного шару;

г) K^{+} – потенціалвизначаючий іон, SO_4^{2-} – іони адсорбційного і дифузійного шару.

13. Тепловий рух частинок дисперсної фази в колоїдних системах називається броунівським. Чим він характеризується?

а) середнім зсувом; б) коефіцієнтом дифузії;
в) швидкістю седиментації; г) дзета-потенціалом.

14. Яким з електролітів необхідно скористатись як стабілізатором, щоб золь арґентум йодиду мав негативно заряджені гранули?

а) $AgNO_3$; б) KI; в) KNO_3; г) KCI.

15. Позитивно заряджений золь ферум(III) гідроксиду отримано за методом гідролізу. Який з іонів-коагулянтів має найбільше значення порогу коагуляції?

а) PO_4^{3-}; б) SO_4^{2-}; в) Cl^-; г) NO_3^-.

16. Коагулююча здатність електролітів по відношенню до деяких золів збільшується в такій послідовності: $(NH_4)_3PO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3. Який знак заряду має колоїдна частинка?

а) позитивний; б) від'ємний;
в) не має заряду; г) електронейтральний.

17. При отриманні золя конденсаційним методом за реакцією барію хлориду з надлишком натрію сульфату заряд гранули зумовлюють іони:

а) Ba^{2+}; б) Na^+; в) Cl^-; г) SO_4^{2-}.

18. Який потенціал зумовлює стійкість колоїдних систем?

а) електрокінетичний; б) термодинамічний;
в) седиментації; г) дифузійний.

19. До якого типу дисперсних систем належать піни?

а) до зв'язано-дисперсних систем; б) до колоїднодисперсних систем;
в) до гідрозолів; г) до аерозолів.

20. Чим відрізняються порошки від аерозолів з твердою дисперсною фазою?

а) концентрацією дисперсної фази; б) розміром частинок дисперсної фази;
в) способом одержання; г) густиною частинок дисперсної фази.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. General and Inorganic Chemistry: textbook / V. O. Kalibabchuk et al.; ed. by V. O. Kalibabchuk. Kyiv: Medicine, 2019. 456 с.
2. Авраменко Н. Л. Хімія: навч. посіб. УДФС України. Ірпінь, 2020. 274 с.
3. Аналітична хімія (якісний аналіз): навч. посіб. / Г. О. Сирова та ін. Харків, 2019. 131 с.
4. Аналітична хімія і методи аналізу: навч. посіб. / С. Н. Масленко та ін. Дніпропетровськ: НМетАУ, 2011. 162 с.
5. Аналітична хімія: підручник для вищ. навч. закл. / А. С. Алемасова та ін.; під ред. В. М. Зайцева. Донецьк: Ноулідж, 2010. 417 с.
6. Аналітична хімія: підручник для вищ. навч. закл. / Н. К. Федущак та ін. Вінниця: Нова книга, 2012. 640 с.
7. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навч. посіб. / Л. П. Циганок та ін.; за ред. Л. П. Циганок. Дніпропетровськ: ДНУ ім. О. Гончара, 2014. 252 с.
8. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз: навч. конспект лекцій / В. В. Болотов та ін.; за ред. В. В. Болотова. Вінниця: Нова книга, 2013. 424 с.
9. Білий О. В. Фізична хімія: навч. посіб. Київ: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. 364 с.
10. Біофізична та колоїдна хімія / А. С. Мороз та ін. Вінниця: Нова книга, 2007. 600 с.
11. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. Органічна хімія. Київ: Ірпінь, 2005. 544 с.
12. Величко В. В., Масленко С. М., Великонська Н. М. Аналітична хімія: навч. посіб. Дніпропетровськ: НМетАУ, 2008. 91 с.
13. Волошинець В. А., Решетняк О. В. Фізична хімія: навч. посіб. Львів: Львівська політехніка, 2014. 156 с.
14. Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія : підручник. Вінниця : Нова книга, 2007. 494 с.
15. Гомонай В., Гомонай О. Фізична хімія. Ужгород: Патент, 2004. 712 с.
16. Дібрівний В. М., Сергеєв В. В., Ван-Чин-Сян Ю. Я. Курс колоїдної хімії (Поверхневі явища та дисперсні системи): навч. посіб. Львів: Інтелект – Захід, 2008. 160 с.
17. Дорохова Є. М., Прохорова Г. В. Задачі та запитання з аналітичної хімії: навч. посіб. Київ: Київський університет, 2001. 282 с.
18. Єршов Б. М., Петрус В. В., Гам М. С. Основи фізичної, колоїдної та біонеорганічної хімії. Ужгород, 2017. 408 с.
19. Загальна та неорганічна хімія: теоретичні та лабораторно-практичні аспекти: навч. посіб. / В. М. Гуляєв та ін. Кам'янське: ДДТУ, 2019. 314 с.
20. Загальна хімія: підручник / О. І. Карнаухов та ін.; за ред. В. А. Копілевича. Київ : Фенікс, 2005. 840 с.
21. Загальна хімія: підручник / В. В. Григор'єва та ін.; за ред. О. А. Голуба. Київ: Вища школа, 2019. 471 с.

22. Загальна хімія: підручник / О. І. Панасенко та ін. Запоріжжя: ЗДМУ, 2015. 422 с.

23. Картель М. Т., Лобанов В. В., Гороховатська М. Я. Курс фізичної хімії: підручник. Київ: Інтерсервіс, 2011. 386 с.

24. Кириченко В. І. Загальна хімія: навч. посіб. Київ: Вища школа, 2005. 639 с.

25. Колоїдна хімія: підручник / М. О. Мчедлов-Петросян та ін.; за ред. М. О. Мчедлова-Петросяна; 2-е вид., випр. і доп. Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2012. 500 с.

26. Кононський О. І. Органічна хімія: практикум: навч. посіб. Київ: Вища школа, 2002. 247 с.

27. Кононський О. І. Органічна хімія. Київ: Дакор, 2003. 567 с.

28. Кононський О. І. Фізична і колоїдна хімія; вид. 2-ге, доп. і випр. Київ: ЦУЛ, 2009. 311 с.

29. Короткова І. В., Маренич М. М. Фізична і колоїдна хімія. Полтава: Полтавський літератор, 2018. 224 с.

30. Кузнєцов А. А., Авдєєнко А. П., Філенко А. І. Збірник задач з фізичної хімії: навч. посіб. Краматорськ: ДДМА, 2007. 243 с.

31. Лебідь В. І. Фізична хімія : підручник. Харків : Фоліо, 2005. 478 с.

32. Левітін Є. Я., Бризицька А. М., Клюєва Р. Г. Загальна та неорганічна хімія: підручник. Вінниця: Нова книга, 2003. 464 с.

33. Мінаєва В. О., Нінова Т. С., Шафорост Ю. А. Аналітична хімія. Титриметричний аналіз: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. Черкаси: ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2010. 456 с.

34. Побережний Л. Я., Полутренко М. С., Грицуляк Г. М. Аналітична хімія: лаб. практикум. Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2019. 72 с.

35. Полутренко М. С., Калин Т. І. Органічна хімія: лаб. практикум. Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2013. 101 с.

36. Рейтер Л. Г., Степаненко О. М., Басов В. П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ: Каравела. 2003. 344 с.

37. Романова Н. В. Загальна і неорганічна і аналітична хімія: підручник. Київ: Ірпінь: Перун. 2007. 480 с.

38. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч.-метод. посіб. Київ: ЦУЛ, 2002. 524 с.

39. Скоробогатий Я. П., Федорко В. Ф. Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження: навч. посіб. Львів: Компакт-ЛВ, 2005. 248 с.

40. Староста В. І., Янчук О. М. Колоїдна хімія. Практикум: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. Луцьк: Східноєвроп. нац. ун-т ім. Лесі Українки, 2014. 360 с.

41. Стрельцов О. А. Фізична і колоїдна хімія. Львів: Ліга-Прес, 2002. 456 с.

42. Телегус В. С., Бодак О. І., Заречнюк О. С. Основи загальної хімії. Львів: Світ. 2000. 424 с.

43. Тулюпа Ф. М., Панченко І. С. Аналітична хімія. Дніпропетровськ: ВПК УДХТУ, 2002. 657 с.

44. Фізична і колоїдна хімія / А. І. Костржицький та ін. Київ: ЦУЛ, 2008. 495 с.

45. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум: навч. посіб. / В. І. Кабачний та ін.; за ред. В. І. Кабачний. Харків: НФаУ; Золоті сторінки, 2004. 200 с.

46. Фізична хімія: підручник / Л. С. Воловик та ін. Київ: ІНКОС, ЦНЛ, 2007. 196 с.

47. Цвєткова Л. Б. Загальна хімія: теорія і задачі: навч. посіб. Львів: Магнолія, 2006. 398 с.

48. Цвєткова Л. Б. Колоїдна хімія: теорія і задачі: навч. посіб. Львів: Магнолія, 2016. 292 с.

49. Цвєткова Л. Б. Фізична хімія. Львів: Магнолія, 2021. 416 с.

50. Черних В. П. Зіменковський Б. С., Гриценко І. С. Органічна хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. / за заг. ред. В. П. Черних ; вид. 2-ге, випр. і доп. Харків: НФаУ; Оригінал, 2008. 752 с.

51. Черних В. П., Шемчук Л. А., Колеснікова Т. О. Органічна хімія. Тести з поясненнями: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. Харків: НФаУ, 2017. 460 с.

52. Чміленко А. Ф., Коробова І. В., Сидорова Л. П. Сучасна аналітична хімія. Дніпропетровськ: ДНУ, 2004. 358 с.

53. Яворський В. Т. Неорганічна хімія. Львів: Львівська політехніка, 2012. 268 с.

54. Яцимирський В. К. Фізична хімія: підручник. Київ, Ірпінь: Перун, 2007. 512 с.

ДОДАТКИ

Додаток 1

Основні фізичні сталі

Атомна одиниця маси	1 а.о.м. = $1{,}66 \cdot 10^{-27}$ кг
Нормальне прискорення вільного падіння	g = 9,81 м/с^2
Об’єм одного моль газу за нормальних умов	V_0 = 22,4 м^3/кмоль
Стала Планка	h = $6{,}63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Універсальна газова стала	R = $8{,}31 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К
Стала Авогадро	$N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ кмоль$^{-1}$
Число Фарадея	F = $9{,}65 \cdot 10^7$ Кл/кг-екв

Додаток 2

Основні позначення

Літери	Величини, які позначає та чи інша літера
$C_{(C)}$	Концентрація
C_m	Моляльна концентрація
C_M	Молярна концентрація
e^-	Електрон; заряд електрона
E^0	Стандартний електронний потенціал
E	Енергія, електрорушійна сила
E_a	Енергія активації
$f_{екв}$	Фактор еквівалентності
I	Сила струму, потенціал іонізації
K	Константа швидкості реакції; коефіцієнт пропорційності
M	Молярна маса
$M_{екв}$	Молярна маса еквівалента
N	Мольна частка
N_A	Стала Авогадро
p	Тиск газу, парціальний тиск
pH	Водневий показник (показник іонів гідрогену)
R	Газова стала
T	Абсолютна температура
Q	Теплота, тепловий ефект
V	Об’єм
V_m	Молярний об’єм газу
z	Заряд іона

Додаток 3

Співвідношення між одиницями фізичних величин

Величина	Одиниця виміру	Співвідношення між одиницями
Довжина	Метр	1 ангстрем (Å) = 10^{-10} м = 10^{-8} см
Маса	Кілограм	1 г = 10^{-3} кг 1 моль = Mr (Mr – відносна молекулярна маса – молекулярна вага)
Об’єм	Кубічний метр	1л = 10^{-3} м^3 = 10^3 см^3
Сила	Ньютон	1Н = 0,102 кгс = 10^5 дін
Робота, енергія	Джоуль	1 Дж = 10^7 ерг = 0,102 кгс·м
Тиск	Паскаль	1 Па = 10 дін/см^2 = 1,02 · 10^{-5} кгс/см^2 = 7,52 · 10^{-3} мм·рт·ст = 10^{-5} бар
Теплота	Джоуль	1Дж = 0,239 кал = 10^7 ерг = 2,39 · 10^{-4} ккал/кг
Питома теплота плавлення, пароутворення	Джоуль на кілограм	1Дж/кг = 2,39 · 10^{-4} кал/г = 2,39 · 10^{-4} ккал/кг
Теплоємність, ентропія	Джоуль на Кельвін	1Дж/К = 2,39 кал/ºС = 2,39 · 10^{-4} ккал/ºС
Питома теплоємність, питома ентропія	Джоуль, кілограм-Кельвін	1Дж/(кгК) = 2,39 · 10^{-4} кал/(гºС) = 2,39 · 10^{-4} ккал/(кгºС)

Додаток 4

НАЗВИ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ, рекомендовані Національною Комісією України (НКУ) з хімічної термінології і номенклатури згідно з правилами IUPAC

Хімічний символ	Заряд ядра	Атомна маса, г	Назва елемента	
			Рекомендована НКУ	Загальновживана
Ag	47	107,868	Аргентум	Срібло
As	33	74,921	Арсен	Миш'як
Au	79	196,967	Аурум	Золото
Bi	83	208,980	Бісмурт	Вісмут
C	6	12,011	Карбон	Вуглець
Cl	17	35,453	Хлор	Хлор
Cu	29	63,546	Купрум	Мідь
F	9	18,998	Флюор	Фтор
Fe	26	55,847	Ферум	Залізо
Ga	31	69,72	Галій	Галій
Ge	64	72,59	Германій	Германій
H	1	1,0079	Гідроген	Водень
Hg	80	200,59	Меркурій	Ртуть
La	57	138,905	Лантан	Лантан
Mg	12	24,305	Магній	Магній
Mn	25	54,938	Манган	Марганець
N	7	14,007	Нітроген	Азот
Ni	28	58,70	Нікол	Нікель
O	8	15,999	Оксиген	Кисень
Pb	82	207,2	Плюмбум	Свинець
Pt	78	195,09	Платина	Платина
S	16	32,06	Сульфур	Сірка
Sb	51	121,75	Стибій	Сурма
Si	74	28,086	Сицілій	Кремній
Sn	50	118,69	Станум	Олово
Te	52	127,60	Телур	Телур
Ti	22	47,90	Титан	Титан
W	74	183,85	Вольфрам	Вольфрам

Додаток 5

Таблиця зв'язку вираження різних способів концентрацій

Метод оцінки вмісту розчиненої речовини	**ω**	**$C_м$,** ***моль/л***	**$C_н$,** ***моль/л***	**T,** ***г/мл***
Масова частка, ω	—	$\omega(\%) = \frac{C_i \cdot M_x}{10 \cdot \rho}$	$\omega(\%) = \frac{C_i \cdot E_x}{10 \cdot \rho}$	$\omega = \frac{100 \cdot T}{\rho}$
Молярна концентрація, $C_м$	$C_i = \frac{10 \cdot \omega(\%) \cdot \rho}{M_x}$	—	$C_м = \frac{C_н}{Z}$	$C_м = \frac{1000 \cdot T}{M_x}$
Нормальність, $C_н$	$C_i = \frac{10 \cdot \omega(\%) \cdot \rho}{E_x}$	$C_н = Z \cdot C_м$	—	$C_н = \frac{1000 \cdot T}{E_x}$
Титр, T_x	$T_x = \frac{\omega \cdot \rho}{100}$	$T_x = \frac{C_м \cdot M_x}{1000}$	$T_x = \frac{C_н \cdot E_x}{1000}$	—

Додаток 6

Стандартні електродні потенціали у водних розчинах при 25 °С

№	**Електрод**	**Реакція**	**E^0, В**
Електроди, оборотні відносно катіону			
1	Li^+, Li	$Li^+ + e \rightarrow Li$	-3,045
2	K^+, К	$K^+ + e \rightarrow К$	-2,925
3	Rb^+, Rb	$Rb^+ + e \rightarrow Rb$	-2,925
4	Cs^+, Cs	$Cs^+ + e \rightarrow Cs$	-2,923
5	Ra^{2+}, Ra	$Ra^{2+} + 2e \rightarrow Ra$	-2,916
6	Ba^{2+}. Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightarrow Ba$	-2,906
7	Sr^{2+}, Sr	$Sr^{2+} + 2e \rightarrow Sr$	-2,888
8	Ca^{2+}, Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2,866
9	Na^+, Na	$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,714
11	Mg^{2+}, Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,363
12	Al^{3+}, Al	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,662
13	Mn^{2+}, Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	-1,180
14	Zn^{2+}, Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,763

Продовження додатку 6

№	Електрод	Реакція	E^0, В
15	Cr^{3+}, Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$	-0,744
16	Fe^{2+}, Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,440
17	Cd^{2+}, Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0,403
18	Co^{2+}, Co	$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$	-0,277
19	Ni^{2+}, Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,250
20	Sn^{2+}, Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0,136
21	Pb^{2+}, Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0,126
22	Fe^{3+}, Fe	$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe$	-0,036
23	H^+, H_2	$H^+ + e \rightarrow ½ H_2$	0,000
24	Cu^{2+}, Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	+0,337
25	Cu^+, Cu	$Cu^+ + e \rightarrow Cu$	+0,521
26	Hg_2^{2+}, Hg	$½ Hg_2^{2+} + e \rightarrow Hg$	+0,798
27	Ag^+, Ag	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	+0,799
28	Hg^{2+}, Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg$	+0,854
29	Pt^{2+}, Pu	$Pt^{2+} + 2e \rightarrow Pt$	+1,211
30	Au^{3+}, Au	$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	+1,498
Електроди, оборотні відносно аніону			
31	Se, Se^{2-}	$Se + 2e \rightarrow Se^{2-}$	-0,92
32	S, S^{2-}	$S + 2e \rightarrow S^{2-}$	-0,447
33	I_2 (кр.), I^-	$½ I_2 + e \rightarrow I^-$	+0,536
34	Br_2 (ж.), Br^-	$½ Br_2 + e \rightarrow Br^-$	+1,065

Додаток 7

Взаємозв`язок між деякими фізичними величинами

Фізична величина	Позначення	Рівняння для означення величини	Одиниця вимірювання
Молярна маса	M	$M=\frac{m}{\nu}$; $M=2D_{H2}$	*кг/моль; г/моль*
Маса речовини	m	$m=V\cdot\rho$; $m=M\cdot\nu$	*кг; г*
Кількість речовини	n	$n=\frac{m}{M}; n=\frac{V}{V_m}; n=\frac{N}{N_A}$	*моль*
Об`єм газів	V	$V=\frac{m}{\rho}; V=V_m\cdot\nu$	*$м^3$; л*
Молярний об`єм	V_m	$V_m=\frac{V}{\nu}; V_m=\frac{M}{\rho}$	*$м^3$/моль; л/моль*
Густина	ρ	$\rho=\frac{m}{V}; \rho=\frac{M}{V_m}$	*кг/$м^3$;г/$см^3$ г/л; г/мл*
Відносна густина газів	D	$D=\frac{\rho_1}{\rho_2}; D=\frac{M_1}{M_2}$	

Додаток 8

Стандартні значення термодинамічних функцій при 298,15 К

Речовина	Ентальпія ΔH^0, кДж/моль	Ентропія S^0, Дж/моль·К	Енергія Гіббса ΔG^0, кДж/моль
HCl (г)	92,2	186,7	-95,3
NaCl (тв.)	411,0	72,4	-384,1
O_2 (г)	0	205,0	0
O_3 (г)	-142,0	238,8	162,8
H_2O (г)	-241,8	188,7	-226,6
H_2O (рідин.)	-285,8	69,9	-237,2
SO_2 (г)	296,9	248,5	-300,2
H_2S (г)	20,4	205,6	-33,5
NH_3 (г)	-46,2	192,5	-16,5
NH_3 (водн.)	-80,8		
HCN (г)	132,0	201,7	121,6
H_3PO_4 (тв.)	-1281,1	110,5	-1119,2
C (графіт)	0	5,7	0
C (алмаз)	+1,8	2,4	2,8
CO (г)	-110,5	197,9	-137,1

Продовження таблиці 8

Речовина	**Ентальпія ΔH^0, кДж/моль**	**Ентропія S^0, Дж/моль·К**	**Енергія Гіббса ΔG^0,кДж/моль**
CO_2 (г)	-393,5	213,6	-393,4
CO_2 (водн.)	-699,6		
H_2 (г)	0	130,6	
Метан (г)	-74,8	186,2	-50,8
Етилен (г)	52,3	219,4	68,1
Ацетилен (г)	226,7	200,8	209,2
Бензол (рідина)	49,0	173,2	-124,4
Етанол (рідина)	-277,8	164,0	-174,1
Гліцерин (рідина)	-670,7	20,5	-477,1
Ацетальдегід	-166,0	264,2	-132,9
Ацетон (рідина)	-246,8	198,7	-155,4
Оцтова кислота (рідина)	-487,3	159,8	-389,4
Масляна кислота (рідина)	-524,3	255,0	-376,7
Фумарова кислота (тв.)	-811,1	166,1	-653,6
Молочна кислота (водн.)	-694,0	221,7	
Піровиноградна кислота (водн.)	-607,5		
Гліцин (тв.)	-524,7	109,2	-366,8
Сечовина (тв.)	-333,2	104,6	-197,1
Сечовина (водн.)	-319,2	173,8	
Глюкоза (тв.)	-1274,4		-919,5
Сахароза (тв.)	-2222,0	360,3	-1544,7

Додаток 9

Абсолютна швидкість руху u^0_i [$см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$] і гранична рухливість λ^0_i [$см^2 \cdot Ом^{-1} \cdot екв^{-1}$] іонів у водних розчинах при безмежному розведенні і температурі 298 К

Катіон	$u^0_+ \cdot 10^4$	λ_+	Аніон	$u^0_- \cdot 10^4$	λ_-
Ag^+	6,41	61,90	Br^-	8,10	78,14
$1/3Al^{3+}$	6,53	63,00	BrO_3^-	5,78	55,74
$1/2Ba^{2+}$	6,59	63,63	$CHOO^-$	5,66	54,59
$CH_3\ NH_3^+$	6,08	58,72	CH_3COO^-	4,24	40,90
$C_2H_5NH_3$	3,55	34,30	$C_2H_5COO^-$	3,71	35,80
$1/2Ca^{2+}$	6,17	59,50	$C_3H_7COO^-$	3,38	32,60
$0,5Cd^{2+}$	5,60	54,00	CH_2ClCOO^-	4,12	39,80
$1/2Co^{2+}$	5,47	52,80	Cl^-	7,91	76,35
$1/3Cr^{3+}$	6,94	67,00	ClO_3^-	6,69	64,60
Cs^+	8,01	77,30	ClO_4^-	7,05	68,02
$1/2Cu^{2+}$	5,87	56,60	CN^-	8,08	78,00
$1/2Fe^{2+}$	5,52	53,50	$1/2C_2O_4^{2-}$	7,68	74,10
$1/3Fe^{3+}$	7,05	68,00	$1/2CrO_4^{2-}$	8,81	85,00
H^+	36,20	349,81	F^-	5,74	55,40
K^+	7,62	73,50	$H_2PO_4^{2-}$	3,73	36,00
Li^+	4,01	38,68	$1/2HPO_4^{2-}$	5,31	57,00
$1/2Mg^{2+}$	5,50	53,05	HCO_3^-	4,61	44,48
Na^+	5,19	50,10	I^-	8,17	78,84
$N(C_3H_4)^+$	4,66	44,92	MnO_4^-	6,51	62,80
NH^+	7,63	73,60	NO_2^-	7,46	72,00
$1/2Ni^{2+}$	5,60	54,00	NO_3^-	7,41	71,46
$1/2Pb^{2+}$	7,25	70,00	OH^-	20,55	198,30
Rb^+	8,06	77,81	$1/2S_3O^{2-}$	7,46	72,00
			$1/2S_4O^{2-}$	8,29	80,02

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

ПЕРІОД	РЯД	ГРУПИ ЕЛЕМЕНТІВ							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1	1 H Водень 1,0079 Гідроген							2 He 4,0028 Гелій
2	2	3 Li 6,941 Літій	4 Be 9,01218 Берилій	5 B 10,811 Бор	6 C Вуглець 12,011 Карбон	7 N Азот 14,007 Нітроген	8 O Кисень 15,999 Оксиген	9 F Фтор 18,998 Флуор	10 Ne 20,179 Неон
3	3	11 Na 22,990 Натрій	12 Mg 24,305 Магній	13 Al 26,982 Алюміній	14 Si 28,085 Силіцій	15 P 30,974 Фосфор	16 S Сірка 32,066 Сульфур	17 Cl 35,453 Хлор	18 Ar 39,948 Аргон
4	4	19 K 39,098 Калій	20 Ca 40,078 Кальцій	21 44,956 Sc Скандій	22 47,88 Ti Титан	23 50,942 V Ванадій	24 51,996 Cr Хром	25 54,938 Mn Манган	26 55,847 Fe Залізо Ферум; 27 58,933 Co Кобальт; 28 58,69 Ni Нікель Нікол
	5	29 63,546 Cu Мідь Купрум	30 65,38 Zn Цинк	31 Ga 69,723 Галій	32 Ge 72,59 Германій	33 As 74,922 Арсен	34 Se 78,96 Селен	35 Br 79,904 Бром	36 Kr 83,80 Криптон
5	6	37 Rb 85,468 Рубідій	38 Sr 87,62 Стронцій	39 88,906 Y Ітрій	40 91,224 Zr Цирконій	41 92,906 Nb Ніобій	42 95,94 Mo Молібден	43 98,906 Tc Технецій	44 101,07 Ru Рутеній; 45 102,91 Rh Родій; 46 106,42 Pd Паладій
	7	47 Срібло 107,87 Ag Аргентум	48 112,41 Cd Кадмій	49 In 114,82 Індій	50 Олово 118,71 Sn Станум	51 121,75 Sb Стибій	52 127,60 Te Телур	53 126,90 I Йод	54 131,29 Ксенон
6	8	55 Cs 132,91 Цезій	56 Ba 137,33 Барій	57 *La 138,91 Лантан	72 Hf 178,49 Гафній	73 Ta 180,95 Тантал	74 W 183,85 Вольфрам	75 Re 186,21 Реній	76 Os 190,2 Осмій; 77 Ir 192,22 Іридій; 78 Pt 195,09 Платина
	9	79 Au 196,97 Золото Аурум	80 Ртуть 200,59 Hg Меркурій	81 Tl 204,38 Талій	82 Свинець 207,2 Pb Плюмбум	83 Bi 208,98 Бісмут	84 (209) Po Полоній	85 (210) At Астат	86 (222) Rn Радон
7	10	87 (223) Fr Францій	88 Ra 226,02 Радій	89 **Ac 227,03 Актиній	104 (261) Rf Резерфордій	105 (262) Db Дубній	106 (263) Sg Сиборгій	107 (264) Bh Борій	108 (265) Hs Гасій; 109 (266) Mt Майтнерій; 110 (272) Ds Дармштадтій
	11	111 (280,16) Rg Рентгеній	112 (285,17) Cn Коперніцій	113 (284,18) Uut Унунтритій	114 (289,19) Fl Флеровій	115 (288,19) Uup Унунпентій	116 (293) Lv Ліверморій	117 (294) Uus Унунсептій	118 (294) Uuo Унуноктій
Вищі оксиди		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
Летючі сполуки з Гідрогеном					RH_4	RH_3	H_2R	HR	

* Лантаноїди	58 140,12 Ce Церій	59 140,91 Pr Празеодим	60 144,24 Nd Неодим	61 (147) Pm Прометій	62 150,36 Sm Самарій	63 151,96 Eu Європій	64 157,25 Gd Гадоліній	65 158,93 Tb Тербій	66 162,5 Dy Диспрозій	67 164,93 Ho Гольмій	68 167,26 Er Ербій	69 168,93 Tm Тулій	70 173,04 Yb Ітербій	71 174,97 Lu Лютецій
** Актиноїди	90 232,04 Th Торій	91 (231) Pa Протактиній	92 238,03 U Уран	93 (237) Np Нептуній	94 (244) Pu Плутоній	95 (243) Am Америцій	96 (247) Cm Кюрій	97 (247) Bk Берклій	98 (251) Cf Каліфорній	99 (254) Es Ейнштейній	100 (257) Fm Фермій	101 (258) Md Менделевій	102 (259) No Нобелій	103 (260) Lr Лоуренсій

Порядковий номер; Символ; Відносна атомна маса; Назва простої речовини; Назва елемента систематична

Додаток 11

Розчинність солей та основ у воді

Аніони	Катіони																				
	H^+	NH_4^+	K^+	Na^+	Ag^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Hg^+	Hg^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Co^{2+}	Cr^{3+}
OH^-			Р	Р	-	Р	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	Н	Н
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р
F	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	М	Р	Р	М	Р	-	М	М	Н	М	Р	М
Cl^-	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р
Br^-	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	Р	Р	Р	Р	Р
I^-	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	-	Н	Н	Р	-	Р	Р	Р
S^{2-}	Р	Р	Р	Р	Н	-	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	-
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	Н	М	Н	-	Н	-	-	-	М	-	-	Н	-
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	-	-	Н	Н	-	-	Н	-
SiO_3^{2-}	Н	-	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	-	-	-	Н	-	-	Н	-
PO_4^{3-}	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CH_3COO^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р

Примітка: Р – розчинна у воді сполука, Н – нерозчинна, М – малорозчинна, (-) – розкладається у воді, гідролізується або не існує

Ірина КОРОТКОВА, Таміла РОМАШКО
Микола МАРЕНИЧ, Олег ХАХЕЛЬ

ХІМІЯ

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК
для спеціальності
162 «Біотехнології та біоінженерія»

Підписано до друку 10.07.2023 р. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Друк різографічний.
Умовн. друк. арк. 72,64. Обліково-видав. арк. 38,05.
Тираж 100 шт. Зам. № 2023-166.

Видавництво ПП «Астрая»
36014, м. Полтава, вул. Шведська, 20, кв. 4
Тел.: +38 (0532) 509-167, 611-694
E-mail: astraya.pl.ua@gmail.com, веб-сайт: astraya.pl.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 5599 від 19.09.2017 р.

Друк ПП «Астрая»
36014, м. Полтава, вул. Шведська, 20, кв. 4
Тел.: +38 (0532) 509-167, 611-694
Дата державної реєстрації та номер запису в ЄДР
14.12.1999 р. № 1 588 120 0000 010089