

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторних робіт з дисципліни

"ХІМІЯ ВОДИ"

*(для студентів 3 курсу денної та заочної форм навчання
за напрямом підготовки 6.060103 – "Гідротехніка(водні ресурси)")*

Харків – ХНАМГ – 2011

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни "Хімія води" (для студентів 3 курсу денної та заочної форм навчання за напрямом підготовки 6.060103 – “Гідротехніка (водні ресурси)”) / Харк. нац. акад. міськ. госп-ва; уклад.: Т. Д. Панайотова, І. С. Зайцева. – Х.: ХНАМГ, 2011. – 87 с.

Укладачі: Т. Д. Панайотова,
 І. С. Зайцева

Рецензент: доцент, к. х. н. О. О. Мураєва

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 3 від 14.10.09

Курс "Хімія води" знайомить студентів із властивостями води як речовини й сировини, що використовують для питних, господарчих і виробничих потреб людини.

Комплексна технологічна схема водопідготовки включає різні стадії, в тому числі коагуляцію, адсорбцію, іонний обмін тощо. Дисципліна "Хімія води" має на меті вивчення теоретичних основ процесів, які є основою засобів очистки води.

Розуміння суті фізико-хімічних процесів, що відбуваються в природному середовищі й на спорудах очистки природних і стічних вод, необхідне для вивчення дисциплін, які складають основу спеціальності "Водопостачання та водовідведення".

Методичні вказівки включають 12 лабораторних робіт. Кожній роботі передуює скорочений теоретичний матеріал за темою роботи. Метою виконання лабораторних робіт є досягнення свідомого засвоєння фізико-хімічної сутності процесів, що відбуваються в спорудах очищення і підготовки природної води, розвитку в студентів навичок роботи в лабораторії і постановки хімічного експерименту.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

ВИЗНАЧЕННЯ рН ВОДИ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Кількісною мірою кислотності середовища, тобто вмісту в розчині іонів гідрогену, є величина

$$p a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\text{H}^+} .$$

Це суто теоретична величина, бо експериментально визначити активність окремого іону $p a_{\text{H}^+}$ (або коефіцієнт активності) неможливо. Експериментально визначають тільки так зване "інструментальне" значення рН, яке умовно теж знаходять як

$$p\text{H} = -\lg a_{\text{H}^+} .$$

Експериментальні методи визначення рН відносяться до потенціометричних вимірів, які здійснюють за допомогою гальванічного елементу, складеного з індикаторного електрода, потенціал якого є функцією концентрації іонів гідрогену в розчині, та електрода порівняння, який має сталий і добре відтворюваний потенціал.

На цей час найбільш поширеним електродом порівняння є хлоросрібний електрод, а індикаторним – скляний іонселективний електрод (ІСЕ).

Хлоросрібний електрод можна представити у вигляді схеми $\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$: срібний дріт, покритий шаром хлориду срібла і занурений в розчин хлориду калію; електролітичний контакт здійснюється через азбестову нитку, впаяну в скло.

Скляний іонселективний електрод виготовляють із спеціального сорту скла у вигляді скляної кульки з порожниною, заповненою розчином HCl концентрацією 0,1 моль/л. У цей розчин занурено допоміжний хлоросрібний електрод, що виконує роль зовнішнього виводу скляного електрода для його підключення до однієї з клем приладу, що вимірює значення електричного потенціалу (рис.1).

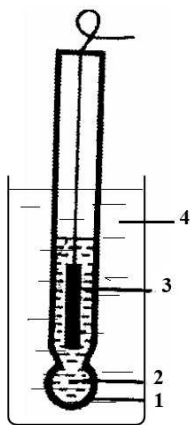


Рис.1 а

- 1 – скляна мембрана (кулька);
- 2 – 0,1 М розчин HCl ;
- 3 – внутрішній допоміжний хлоросрібний електрод;
- 4- розчин, що досліджується на вміст іонів H^+

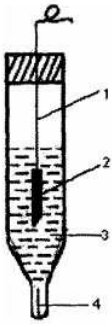


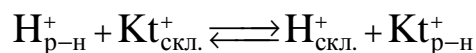
Рис. 1 б

- 1 – срібний дріт;
- 2 – хлорид срібла;
- 3 – розчин хлориду калію;
- 4 – електролітичний контакт, здійснюється через азбестову нитку, впаяну в скло.

Схематично будова зображеного на рис. 1. скляного електрода має вигляд $\text{Ag, AgCl}|\text{HCl} (C = 0,1 \text{ моль/л})|\text{скло} | \text{H}^+$ (досліджуваний розчин).

Принцип дії такого електрода заснований на тому, що катіони (Kt^+) Na^+ , K^+ , Li^+ , які містяться в структурі скла, здатні до обміну з катіонами зовнішнього розчину, тоді як аніони скла міцно пов'язані з його структурою і до обміну з іонами розчину не здатні.

Для скляного електрода з водневою функцією селективність до іонів гідрогену забезпечується рівновагою обміну катіонів лужних металів скла на катіони гідрогену досліджуваного розчину:



Для надання скляному электроду здатності до такого обміну кульку скляного електрода занурюють спочатку в дистильовану воду, де витримують кілька годин (стадія гідратації скла), а потім – на 2-3 доби в 0,1 М розчин HCl . Після цього скляний електрод здобуває потрібну водневу функцію, а саме, потенціал такого електрода лінійно залежить від показника активності іонів гідрогену зовнішнього розчину, тобто значення рН:

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+}$$

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \theta \lg a_{\text{H}^+}$$

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} - \theta \text{pH},$$

де $\varphi_{\text{скл}}$ – потенціал скляного електрода (стрибок потенціалу, що виникає на межі фаз скло-зовнішній розчин), В;

const – певна стала (В). Це умовне значення потенціалу не можна уособлювати зі стандартним електродним потенціалом, бо ця стала зумовлена сортом скла і типом внутрішнього електроду;

$\theta = \frac{2,3RT}{F}$ - крутизна електродної функції. За умов $T = 298\text{K}$, $\theta = 0,059\text{ В}$.

Рівняння $\varphi_{\text{скл}} = \text{const} - \theta \text{pH}$ – це рівняння прямої в координатах $\varphi_{\text{скл}}$ – рН.

Межа значень рН, де витримується така лінійна залежність, обумовлена сортом скла. В сильно кислих і сильно лужних розчинах спостерігається відхід від лінійної залежності (електрод не має водневої функції) - рис.2. Для перевірки скляного електрода та його калібрування складають гальванічний елемент зі скляного й хлоросрібного електродів і експериментально вимірюють його електрорушійну силу (E) в буферних розчинах з відомим значенням рН.

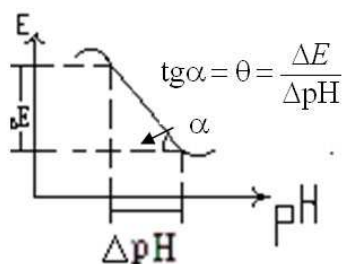
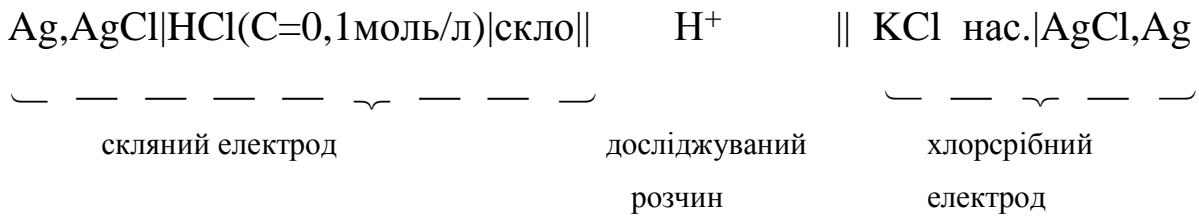


Рис.2

Особливість буферних розчинів полягає в тому, що вони здатні залишатися сталим рН при їх розведенні або додаванні до них невеликої кількості кислоти або лугу.

Схема гальванічного елемента для потенціометричних вимірювань зі скляним електродом має вигляд



Електрорушійну силу такого елемента (E) визначають як різницю потенціалів хлорсрібного $\varphi_{\text{х.с.}}$ і скляного $\varphi_{\text{скл}}$ електродів:

$$E = \varphi_{\text{х.с.}} - \varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \theta \text{pH}.$$

E лінійно залежить від рН, до того ж тангенс кута нахилу цієї прямої визначає крутизну електродної функції (див. рис.2):

$$\text{tg} \alpha = \theta = \frac{2,3RT}{F} = \frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}}$$

Експериментальна частина

Мета роботи: визначити рН води за допомогою рН-метра.

Визначення рН води проводять електрометричним методом за допомогою іономера лабораторного І-160М.

Порядок виконання роботи

Виміряти рН досліджуваної води за допомогою рН-метра (перед початком вимірювань електроди повинні бути занурені в дистильовану воду).

Вимірювання проводять у наступній послідовності:

1. Перед експлуатацією прилад необхідно ввімкнути й прогріти протягом **30 хвилин**.
2. Вимірювальний і допоміжний електроди встановлюють на штатив, занурюють у перший буферний розчин і підключають відповідно до гнізд "ИЗМ." і "ВСП." приладу.

3. Установку температури здійснюють вручну. Для цього в розчин занурюють термометр і натисканням кнопки ▲, а потім кнопки ► переміщують курсор у поле значення температури. Вводять необхідне значення температури, використовуючи кнопки ▲, ▼, ◀, ▶ і натискають кнопку **ВВОД**.

4. Натисканням кнопки **РЕЖИМ** вибирають режим "**УСТАНОВКА**", в якому необхідно указати:

- 1) одиниці вимірювання (рХ), після вибору натискають кнопку **ВВОД**;
- 2) вид вимірюваних іонів (H^+), після вибору натискають кнопку **ВВОД**.

5. Натисканням кнопки **РЕЖИМ** вибирають режим "**НАСТРОЙКА**".

Для настройки використовують буферні розчини з такими значеннями рН, які максимально наближаються до вимірюваної величини.

Перший буферний розчин повинен мати більше значення рН (але меншу концентрацію). Необхідно дочекатися встановлення стабільних значень ЕРС (не менше **5 хвилин**). Якщо необхідно відредагувати значення рН, котре з'являється на дисплеї (воно повинно співпадати зі значенням рН даного буферного розчину) – використовують кнопки ▲, ▼, ◀, ▶. Після цього натискають кнопку **ВВОД**. Прилад запропонує провести настройку за другим буферним розчином.

Якщо в процесі настройки за двома розчинами в правому нижньому куті дисплея з'явиться повідомлення "**Ks < 0,8 (Ks > 1,2)**", необхідно повторити настройку!

6. Натисканням кнопки **РЕЖИМ** виберіть "**ЗАКІНЧИТИ**" настройку і прилад автоматично перейде у режим "**ВИМІРЮВАННЯ**". Далі необхідно виконати контроль правильності проведення настройки за третім буферним розчином (виміряне значення рН розчину повинно співпадати зі значенням рН буферного розчину). Після чого виконують вимірювання рН в досліджуваному розчині.

Після вимикання, а потім ввімкнення прилад автоматично входить у режим "**ВИМІРЮВАННЯ**".

Вимірюють значення рН в розчині, який досліджують. Електроди залишають у склянці з дистильованою водою.

Контрольні запитання

1. До якого типу електродів відноситься скляний електрод? Які в нього недоліки і переваги?
2. Яким чином готують електрод до роботи?
3. У чому сутність калібрування скляного електрода. Чим зумовлена необхідність цієї процедури?
5. Напишіть схему гальванічного елемента, який застосовують для вимірювання рН?
6. Як побудовано хлоросрібний електрод? До електродів якого типу він відноситься? Чому саме цей електрод застосовують як електрод порівняння?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Взаємодія речовини з водою, яка призводить до сполучення складових частин речовини зі складовими частинами води називається гідролізом (гідроліз у перекладі означає «розкладання водою»). Гідролізуватися можуть хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводи, білки, етери, жири тощо. В процесі водопідготовки доводиться стикатися з гідролізом солей. У водних розчинах відбувається реакція взаємодії між іонами солі й води. В результаті такої взаємодії один з іонів води (H^+ або OH^-) зв'язується іонами солі в слабо дисоційовану частинку або важко розчинену речовину, а другий іон води накопичується в розчині і надає йому кислу або лужну реакцію.

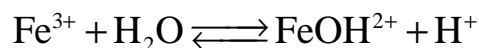
Процес обмінної взаємодії іонів солі й води, внаслідок чого рівновага електролітичної дисоціації води порушується (змінюється рН середовища), називається гідролізом. Наслідком гідролізу є утворення слабого електроліту. Не всі солі під-

даються гідролізу. Так, солі, утворені сильними кислотами та сильними основами, не гідролізуються.

Зміщення рівноваги в реакції гідролізу виявляється як за допомогою індикаторів, так і електролітичним методом (за допомогою рН-метра). Нейтральне середовище вказує на те, що в розчині даної солі рівновага дисоціації води не зміщується, тобто сіль гідролізу не піддається. Якщо середовище кисле – в розчині солі утворюється надлишок іонів гідрогену, тобто відбувається гідроліз за катіоном. Катіон солі зв'язує гідроксид-іони води, а іони H^+ накопичуються в розчині і зумовлюють кислу реакцію розчину. Якщо середовище лужне – в розчині солі утворюється надлишок гідроксид-іонів OH^- , тобто відбувається гідроліз за аніоном. Аніон солі зв'язує іони води H^+ , а іони OH^- накопичуються в розчині і зумовлюють лужну реакцію розчину.

На інтенсивність процесу гідролізу впливають сила кислоти або основи, які утворюють сіль, температура й концентрація солі.

Гідроліз – процес рівноважний, тому для нього згідно з законом дії мас, можна записати константу рівноваги, яка в даному випадку буде константою гідролізу:



$$K_r = \frac{[\text{FeOH}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

На зміщення рівноваги оборотного процесу, яким є гідроліз, може впливати зміна концентрацій як вихідних речовин так і продуктів реакції. За принципом Ле Шательє в разі додавання води (розведення розчину), рівновага зміститься вправо – гідроліз посилюється. Посилюватися гідроліз буде і при зменшенні концентрації іонів H^+ або OH^- . У даному прикладі зменшення концентрації іонів H^+ (можливе за рахунок додавання розчину лугу) сприяє зміщенню рівноваги в бік їх накопичен-

ня, тобто посилює гідроліз. І навпаки, підкислення розчину солі змістить рівновагу вліво – гідроліз послаблюється.

Таким чином, вплив розведення розчину солі на зміщення рівноваги процесу гідролізу можна виявити за допомогою вимірювання рН розчину.

Експериментальна частина

Мета роботи: ознайомлення з процесом гідролізу різних типів солей, вивчення впливу розведення розчину солі на зміщення рівноваги процесу гідролізу.

Лабораторна робота складається з *розрахункової* і *експериментальної* частини. Перед виконанням експерименту необхідно ознайомитися з теорією процесу гідролізу і виконати розрахункове завдання за номером варіанта табл. 1. Результати розрахунків порівняти з результатами експерименту.

Таблиця 1

№ в-та	Вихідні дані			Довідкові дані	
	Сіль А, формула	Молярна концентрація солі, моль/л		Формула електроліта	Чисельні значення констант дисоціації електролітів при 25°C
		C ₁ (А)	C ₂ (А)		
1	K ₂ CO ₃	0,1	0,01	H ₂ CO ₃	K _I = 4,3·10 ⁻⁷ ; K _{II} = 5,6·10 ⁻¹¹
2	CH ₃ COONa	0,1	0,001	CH ₃ COOH	K = 1,75·10 ⁻⁵
3	NH ₄ Cl	0,1	0,001	NH ₄ OH	K = 1,8·10 ⁻⁵
4	Na ₂ CO ₃	0,1	0,001	H ₂ CO ₃	K _I = 4,3·10 ⁻⁷ ; K _{II} = 5,6·10 ⁻¹¹
5	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,1	0,01	NH ₄ OH	K = 1,8·10 ⁻⁵
6	NaHCO ₃	0,1	0,01	H ₂ CO ₃	K _I = 4,3·10 ⁻⁷ ; K _{II} = 5,6·10 ⁻¹¹
7	Na ₂ CO ₃	0,1	0,001	H ₂ CO ₃	K _I = 4,3·10 ⁻⁷ ; K _{II} = 5,6·10 ⁻¹¹
8	NaNO ₂	0,1	0,01	HNO ₂	K = 4,0·10 ⁻⁴
9	CH ₃ COONa	0,1	0,01	CH ₃ COOH	K = 1,75·10 ⁻⁵
10	NH ₄ Cl	0,1	0,001	NH ₄ OH	K = 1,8·10 ⁻⁵
11	K ₂ S	0,1	0,001	H ₂ S	K _I = 6,0·10 ⁻⁸ ; K _{II} = 1,0·10 ⁻¹⁴
12	Na ₂ SO ₃	0,1	0,001	H ₂ SO ₃	K _I = 1,7·10 ⁻² ; K _{II} = 6,2·10 ⁻⁸
13	K ₂ S	0,1	0,01	H ₂ S	K _I = 6,0·10 ⁻⁸ ; K _{II} = 1,0·10 ⁻¹⁴
14	Na ₂ SO ₃	0,1	0,01	H ₂ SO ₃	K _I = 1,7·10 ⁻² ; K _{II} = 6,2·10 ⁻⁸
15	Na ₂ CO ₃	0,1	0,01	H ₂ CO ₃	K _I = 4,3·10 ⁻⁷ ; K _{II} = 5,6·10 ⁻¹¹
16	NaHCO ₃	0,1	0,001	H ₂ CO ₃	K _I = 4,3·10 ⁻⁷ ; K _{II} = 5,6·10 ⁻¹¹
17	NH ₄ Cl	0,1	0,01	NH ₄ OH	K = 1,8·10 ⁻⁵
18	CH ₃ COONa	0,1	0,01	CH ₃ COOH	K = 1,75·10 ⁻⁵
19	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,1	0,001	NH ₄ OH	K = 1,8·10 ⁻⁵

Подовження табл. 1

20	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,1	0,01	NH_4OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
21	K_2S	0,1	0,01	H_2S	$K_I = 6,0 \cdot 10^{-8}; K_{II} = 1,0 \cdot 10^{-14}$
22	NaHCO_3	0,1	0,001	H_2CO_3	$K_I = 4,3 \cdot 10^{-7}; K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
23	K_2CO_3	0,1	0,001	H_2CO_3	$K_I = 4,3 \cdot 10^{-7}; K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
24	K_2S	0,1	0,01	H_2S	$K_I = 6,0 \cdot 10^{-8}; K_{II} = 1,0 \cdot 10^{-14}$
25	Na_2S	0,1	0,01	H_2S	$K_I = 6,0 \cdot 10^{-8}; K_{II} = 1,0 \cdot 10^{-14}$
26	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,1	0,001	NH_4OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
27	Na_2SO_3	0,1	0,01	H_2SO_3	$K_I = 1,7 \cdot 10^{-2}; K_{II} = 6,2 \cdot 10^{-8}$
28	CH_3COONa	0,1	0,01	CH_3COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$
29	Na_2SO_3	0,1	0,001	H_2SO_3	$K_I = 1,7 \cdot 10^{-2}; K_{II} = 6,2 \cdot 10^{-8}$
30	CH_3COONa	0,1	0,01	CH_3COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$

Розрахункова частина

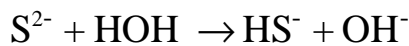
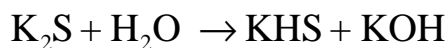
1. Напишіть рівняння гідролізу солі А в молекулярному й іонному вигляді.
2. Розрахуйте рН розчинів солі А концентрації C_1 і C_2 .
3. Зробіть висновок про вплив розведення розчину на зміщення процесу гідролізу.

Приклад розрахунку

Розрахувати рН 0,01М розчину солі K_2S .

Розв'язання

Рівняння гідролізу солі за першим ступенем:



$$K_r = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]}$$

$$\text{Тому що } [\text{HS}^-] = [\text{OH}^-], K_r = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{S}^{2-}]}$$

$$[\text{S}^{2-}] = C_{\text{соли}}, \text{ тому } K_r = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соли}}}; [\text{OH}^-] = \sqrt{K_r \cdot C_{\text{соли}}}$$

$$K_r = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дIIH}_2\text{S}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_r \cdot C_{\text{соли}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{дгH}_2\text{S}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,01}{1,0 \cdot 10^{-14}}} = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13}; \text{pH} = -\lg 10^{-13} = 13.$$

Аналогічно розрахувати рН розчину солі K_2S іншої концентрації і зробити висновок про напрямок зміщення рівноваги процесу гідролізу при розведенні розчину.

Порядок виконання роботи

1. Приготувати розчин солі А заданої концентрації (за номером варіанта) з розчину солі з вихідною концентрацією $c_1(\text{A}) = 0,1$ моль/л. Для цього в мірну колбу об'ємом 100 мл внести піпеткою необхідну кількість вихідного розчину солі з концентрацією 0,1М (10мл, якщо потрібне розведення в 10 раз; 2 мл, якщо потрібне розведення в 50 раз; 1 мл, якщо потрібне розведення в 100 раз). Долити в колбу дистильовану воду до позначки, перемішати розчин у колбі.

2. Виміряти рН вихідного й розведеного розчинів солі за допомогою рН-метра (див. лабораторну роботу № 1).

Результати вимірювань і розрахунків занести до табл. 2.

Таблиця 2

№ варіанта	Сіль А		Значення рН		Концентрація іонів, моль/л			
	Формула	Концентрація моль/л	Експериментальне	Розрахункове	Експериментальна		Розрахункова	
					$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$

Контрольні запитання

1. Дайте визначення таких понять: гідроліз солей, ступінь гідролізу, константа гідролізу.
2. Які фактори сприяють а) збільшенню інтенсивності гідролізу; б) зменшенню інтенсивності гідролізу.
3. Іонний добуток води. Водневий показник.
4. Оборотні процеси. Стан рівноваги. Принцип Ле Шательє.
5. Яким чином розведення розчину солі впливає на зміщення рівноваги процесу гідролізу.
6. Запишіть схему гальванічного елемента, за допомогою якого проводять вимірювання рН.
7. Які електроди використовують у електрометричному методі визначення рН.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

ВИЗНАЧЕННЯ КИСЛОТНОСТІ Й ЛУЖНОСТІ ВОДИ

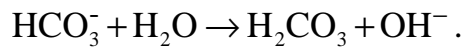
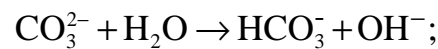
Кислотність природних вод залежить у основному від концентрації розчиненого диоксиду карбону та вмісту гумінових та інших слабких органічних кислот. У забруднених водах може міститися велика кількість вільних кислот або їхніх солей за рахунок скидання промислових стічних вод.

Загальна кислотність характеризується концентрацією іонів гідрогену H^+ , визначення якої ґрунтується на титруванні проби води розчином $NaOH$ до певних значень рН, які фіксують за допомогою кольорових індикаторів (метод нейтралізації), або рН - метрично зі скляним електродом. У основі визначення лежить реакція нейтралізації:



Загальна кислотність визначається кількістю гідроксиду натрію, яка необхідна для повної нейтралізації 1 dm^3 досліджуваної води (ммоль/л).

Під лужністю природних або очищених вод розуміють спроможність деяких їхніх компонентів зв'язувати еквівалентну кількість сильних кислот. Лужність обумовлена наявністю у воді гідроксид-іонів і аніонів слабких кислот (карбонатів, гідрокарбонатів, силікатів, боратів, сульфітів, гідросульфітів, сульфідів, гідросульфідів, аніонів гумінових кислот, фосфатів). Зазвичай загальна лужність визначається тільки аніонами OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} (через незначну концентрацію останніх іонів). Аніони, гідролізуючись, утворюють гідроксильні іони OH^- :

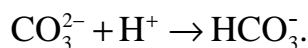
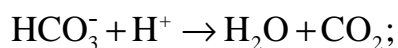
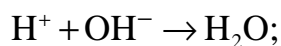


Головним джерелом гідрокарбонатних і карбонатних іонів у поверхневих водах є процеси хімічного вивітрювання і розчинення карбонатних порід вапняків, мергелів, доломітів. Значна кількість гідрокарбонатів надходить з атмосферними опадами й ґрунтовими водами. Карбонатні й гідрокарбонатні іони потрапляють у водойми зі стічними водами підприємств хімічної, силікатної, содової та інших галузей промисловості.

У річкових водах вміст гідрокарбонатних і карбонатних іонів коливається від 30 до 400 мг/дм³. У підземних водах їх вміст помітно зростає – 150...900 мг/дм³.

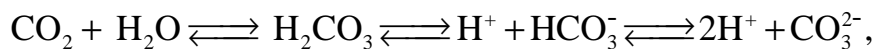
Загальна лужність визначається кількістю сильної кислоти, необхідної для повної нейтралізації 1 дм³ води (ммоль/л) до рН=4,4.

В основі визначення лежать такі реакції:

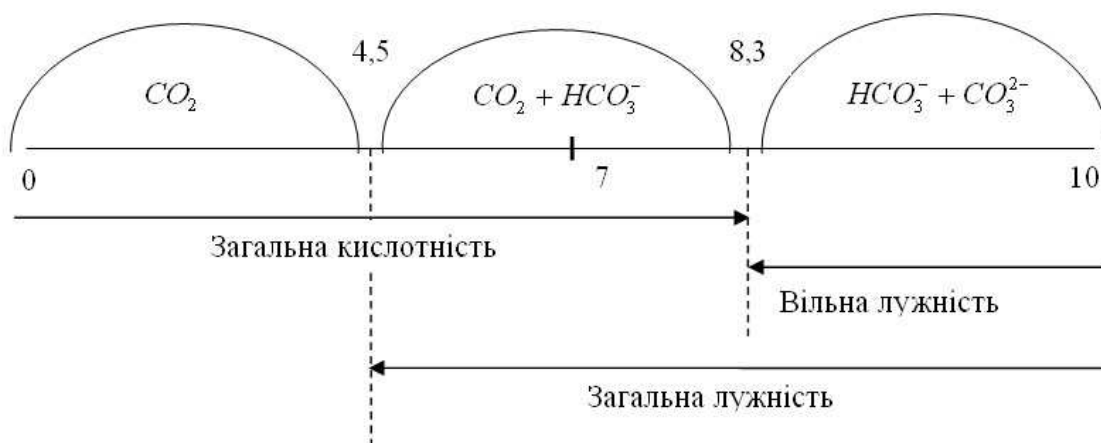


Лужність більшості природних вод визначається тільки гідрокарбонатами кальцію і магнію, рН цих вод не перевищує 8,3.

Ці уявлення засновані на тому, що в природних водах, у яких існує вуглекислотна рівновага



pH залежить від співвідношення форм вугільної кислоти. При pH <4,4 у воді аналітично визначається тільки вільна вугільна кислота. При pH 4,4-8,6 у воді в рівноважному стані знаходяться вільна вугільна кислота й гідрокарбонати. При pH 8,6-12 у воді присутні гідрокарбонати й карбонати. При pH >12 карбонат-іони стають переважаючою формою.



Кислотність і лужність води визначають методом нейтралізації з використанням кольорових індикаторів. При визначенні кислотності пробу води титрують розчином NaOH з індикатором фенолфталеїном (титрування завершують у лужному середовищі при значенні pH=8,6; інтервал зміни забарвлення фенолфталеїна pH=8,2-10). При визначенні лужності пробу води титрують розчином HCl з індикатором метилоранжем (титрування завершують у кислому середовищі при pH=4,4; інтервал зміни забарвлення метилоранжу pH = 3,1-4,4).

Лужність не входить до числа жорстко обмежених за своїм значенням показників якості води, однак ДержСанПіН України рекомендує так звані показники фізіологічної повноцінності складу води, до яких входить і загальна лужність 0,5- 6,5 мг-екв/дм³.

Лужність води – важливий показник при проведенні багатьох процесів очистки води, особливо при обробці її коагулянтами, пом'якшенні.

Експериментальна частина

Мета роботи: освоїти методику визначення кислотності й лужності води.

Реактиви й обладнання:

розчин HCl, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$,

розчин NaOH, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$,

розчин фенолфталеїну з масовою часткою 0,1% у водно-етаноловій суміші(8:2 за об'ємом),

розчин метилоранжу з масовою часткою 0,1%,

конічні колби об'ємом 250 мл,

піпетки об'ємом 100 мл,

бюретки об'ємом 25 мл.

Порядок виконання роботи

Визначення загальної кислотності води.

У конічну колбу об'ємом 250 мл наливають 100 см³ досліджуваної води, додають 2-3 краплі розчину фенолфталеїну. Пробу відтитровують 0,1М гідроксидом натрію до появи блідо-рожевого кольору. Титрування повторюють тричі. Загальну кислотність ($K_{\text{заг}}$) розраховують за формулою

$$K_{\text{заг}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л},$$

де C_{NaOH} – концентрація розчину лугу, моль/л;

V_{NaOH} – об'єм розчину лугу, витрачений на титрування проби досліджуваної води, мл;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм проби води, мл.

Визначення лужності води.

Якщо вода має рН >8,3, то титруванням за фенолфталеїном до рН ≈ 8,3 визначають **вільну лужність** (L_v), зумовлену наявністю у воді іонів CO_3^{2-} та аніонів інших міцних основ. Для визначення **загальної лужності** ($L_{\text{заг.}}$) титрування кислотою проводять до рН ≈ 4,5 у присутності метилоранжу. Вільна лужність є частиною загальної лужності. Різниця $L_{\text{заг.}} - L_v$ дорівнює вмісту гідрокарбонат-іонів.

У конічну колбу наливають 100 см³ досліджуваної води, додають 2-3 краплі розчину фенолфталеїну. Пробу відтитровують 0,1М розчином соляної кислоти до зникнення рожевого забарвлення. Об'єм соляної кислоти, який пішов на титрування, записують у таблицю.

Далі в цю ж колбу додають 2-3 краплі метилоранжу і продовжують титрування розчином соляної кислоти до переходу жовтого кольору в золотисто-рожевий. Записують об'єм розчину соляної кислоти, що пішов на титрування з двома індикаторами. Титрування повторюють тричі. Результати заносять у табл. 3.

Таблиця 3

№ проби	Об'єм води, $V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл	Концентрація НСІ, $C_{\text{НСІ}}$, моль/л	Об'єм НСІ за фенолфталеїном, $V_{\text{НСІ(ф-ф)}}$, мл	Об'єм НСІ за двома індикаторами, $V_{\text{НСІ}}$, мл

Вільну лужність розраховують за формулою

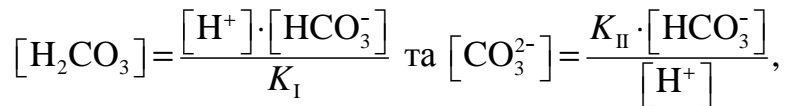
$$L_v = \frac{C_{\text{НСІ}} \cdot V_{\text{НСІ(ф-ф)}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л.}$$

Загальну лужність розраховують за формулою

$$L_{\text{заг.}} = \frac{C_{\text{НСІ}} \cdot V_{\text{НСІ}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л.}$$

Різниця $L_{\text{заг.}} - L_v$ дорівнює вмісту гідрокарбонат - іонів.

Визначивши експериментально концентрацію НСO_3^- – іонів і рН води можна наближено визначити концентрацію молекул $\text{H}_2\text{СО}_3$ та іонів СО_3^{2-} у моль/л за формулами



де $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$ – константи дисоціації карбонатної кислоти за першим і другим ступенем.

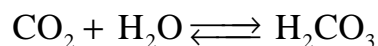
Контрольні запитання

1. Вмістом яких сполук зумовлена лужність (кислотність) води ?
2. Що характеризує загальна лужність (кислотність) води ?
3. Що характеризує вільна лужність (кислотність) води ?
4. Який метод аналізу використовують при визначенні лужності (кислотності) води ?
5. Поясніть вибір індикаторів для титрування.
6. При яких процесах обробки води має значення величина її лужності ?

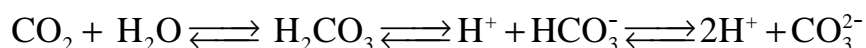
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

СТАБІЛЬНІСТЬ ПРИРОДНИХ ВОД

При взаємодії оксиду карбону(IV) з водою утворюється слабка й нестійка двоосновна кислота H_2CO_3 ($K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$):



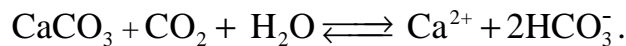
Рівновага цієї реакції зміщена вліво тому що більша частина розчиненого оксиду карбону(IV) перебуває у вигляді CO_2 , а не H_2CO_3 . У природних водах карбонатна кислота присутня в таких формах: дуже незначна кількість молекул H_2CO_3 , розчинений CO_2 , гідрокарбонатні HCO_3^- і карбонатні іони CO_3^{2-} . Між різними формами карбонатної кислоти існує динамічна рівновага:



Наявність тої або іншої форми визначається значенням рН природної води. При цьому відрізняють вільну карбонатну кислоту ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$) і зв'язану

(HCO_3^- , CO_3^{2-}). Частина вільної карбонатної кислоти, яка знаходиться в стані рівноваги з іонами HCO_3^- , називається рівноважною. Якщо кількість вільної карбонатної кислоти точно відповідає рівноважній концентрації карбонатної кислоти, то таку воду називають стабільною. Стабільна вода – така вода, яка під час тривалого зберігання і транспортування по трубопроводах не змінює свого складу. Стабільна вода не виділяє і не розчиняє карбонат кальцію.

При контакті води, яка містить вільну карбонатну кислоту, з карбонатом кальцію встановлюється рівновага:



Константа цієї рівноваги

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]}$$

Згідно з рівнянням $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-]$, тому:

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-]^3}{2[\text{CO}_2]}$$

Якщо концентрація вільної карбонатної кислоти в досліджуваній воді менша за концентрацію рівноважної кислоти $[\text{CO}_2]_{\text{дослід.}} < [\text{CO}_2]_{\text{рівн.}}$, то рівновага буде зміщуватися вліво, що призведе до утворення осаду CaCO_3 . Така вода називається нестабільною. Відкладення карбонату кальцію з нестабільної води сприяє забиванню трубопроводів, протіканню вуглекислотної корозії бетону, а також, при наявності біологічного обростання поверхні й електрохімічної корозії сталі при нерівномірній аерації.

Якщо $[\text{CO}_2]_{\text{дослід.}} > [\text{CO}_2]_{\text{рівн.}}$, то рівновага буде зміщуватися вправо, що призведе до розчинення CaCO_3 . Така вода називається агресивною. Агресивні води, що містять агресивну вільну карбонатну кислоту, спричиняють не менше ускладнень ніж води, які схильні до утворення карбонатних відкладень (нестабільні во-

ди). При контакті агресивних вод з бетоном виникає руйнування останнього внаслідок розчину його карбонатних компонентів. У трубопроводах і теплообмінних апаратах такі води викликають розчинення захисної карбонатної плівки, а потім і корозію металу.

Таким чином, визначення стабільності як природних, так і промислових вод з метою оцінки й прогнозування їх корозійно – накипних властивостей має велике практичне значення. Тому стабільність – один із технологічних показників природних вод.

Стабільність води визначають двома методами:

- 1) карбонатними дослідженнями (експериментальний метод);
- 2) розрахунком за даними аналізів води індекса насичення води карбонатом кальцію – індекса Ланжельє (приблизний розрахунковий метод):

$$J = \text{pH}_0 - \text{pH}_s,$$

де J – індекс Ланжельє;

pH_0 – значення рН досліджуваної води, яке вимірюють, за допомогою рН-метра;

pH_s – значення рН рівноважного насичення води карбонатом кальцію, яке визначають за номограмами на підставі аналізів води: температури під час відбору проби, вміста кальцію, лужності, рН, солеміста.

За умови $J = 0$, вода є стабільною; $J > 0$ – вода нестабільна, тобто схильна до відкладення карбонату кальцію; $J < 0$ – вода агресивна.

Критерієм для характеристики води є показник стабільності (C), який визначають як:

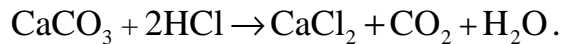
$$C = \frac{L_0}{L_{\text{нас.}}} \text{ або } C = \frac{\text{pH}_0}{\text{pH}_{\text{нас.}}}$$

де L_0, pH_0 – лужність і рН досліджуваної води;

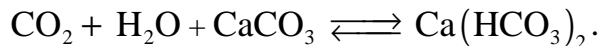
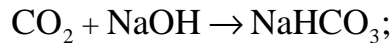
$L_{\text{нас.}}, \text{pH}_{\text{нас.}}$ – лужність і рН тієї ж води, насиченої карбонатом кальцію.

За умови $C = 1$, вода є стабільною; $C > 1$ – вода нестабільна; $C < 1$ – вода агресивна.

Для стабілізації нестабільну воду підкислюють сильними кислотами:



В агресивну воду з метою видалення надлишкової карбонатної кислоти додають гідроксид натрію або карбонатні солі:



Також воду можна стабілізувати фільтруванням через мармурову крихту, крейду, вапняк, напіввипалений доломіт або випалений магнезит.

Мета роботи: ознайомлення з методами визначення стабільності природних вод.

Експериментальна частина

Реактиви й обладнання:

хлоридна кислота $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л,

розчин метилоранжу,

конічні колби об'ємом 250 і 500 мл,

бюретка об'ємом 25 мл,

циліндри об'ємом 500 мл,

піпетки об'ємом 100 мл.

Порядок виконання роботи

I. Оцінка стабільності води за даними про зміну лужності.

1. Визначення лужності досліджуваної води.

У конічну колбу об'ємом 250 мл відміряють 100 мл досліджуваної води і додають 2-3 краплі метилоранжу. Відтитровують пробу води розчином хлоридної кислоти до зміни жовтого кольору індикатора на золотисто-рожевий. Записують об'єм кислоти ($V_{1, \text{HCl}}$), що був витрачений на титрування досліджуваної води. Титрування повторюють тричі. Розраховують лужність досліджуваної води (L_0):

$$L_0 = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{1, \text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л},$$

де $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм досліджуваної води, мл;

$V_{1, \text{HCl}}$ – об'єм кислоти, витрачений на титрування досліджуваної води, мл;

C_{HCl} – концентрація кислоти, моль/л.

2. Визначення лужності води, насиченої крейдою.

У колбу об'ємом 500 мл циліндром відміряють 400 мл досліджуваної води, додають 30 г порошкуватої крейди, закривають гумовою пробкою і струшують колбу протягом 30 хвилин до насичування води карбонатом кальцію. Після цього воду відфільтровують, відміряють 100 мл фільтрату в конічну колбу об'ємом 250 мл і відтитровують 0,1н розчином HCl. Фіксують об'єм кислоти, який затрачено на титрування води, насиченої карбонатом кальцію ($V_{2, \text{HCl}}$). Титрування повторюють тричі. Розраховують лужність води, насиченої карбонатом кальцію:

$$L_{\text{нас.}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{2, \text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л},$$

де $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм досліджуваної води, мл;

$V_{2, \text{HCl}}$ – об'єм кислоти, витрачений на титрування води, насиченої карбонатом кальцію, мл;

C_{HCl} – концентрація кислоти, моль/л.

Для оцінки стабільності води розраховують показник стабільності C :

$$C = \frac{L_0}{L_{\text{нас.}}}$$

де L_0 – лужність досліджуваної води, ммоль/л;

$L_{\text{нас.}}$ – лужність води, насиченої карбонатом кальцію, ммоль/л;

C – показник стабільності.

Роблять висновки щодо стабільності води. Усі результати досліду заносять до табл. 4.

Таблиця 4

№	V_{H_2O} , мл	$V_{1, HCl}$, мл	$V_{2, HCl}$, мл	C_{HCl} , моль/л	L_0 , ммоль/л	$L_{нас.}$, ммоль/л	C

II. Оцінка стабільності води за даними рН.

Вимірюють рН досліджуваної води за допомогою рН - метра і рН води, насиченої карбонатом кальцію. Пробу води, насиченої карбонатом кальцію, готують, як описано вище (п. 1б). Показник стабільності розраховують за формулою

$$C = \frac{pH_0}{pH_{нас.}}$$

Роблять висновки щодо стабільності води.

Контрольні запитання

1. Які води називають стабільними ?
2. Наведіть фактори, що зумовлюють нестабільність води.
3. За якими характеристиками оцінюють стабільність води?
4. Що означає індекс стабільності? Які значення він має в різних типах вод?
5. Як визначають показник стабільності води? Яких значень він набуває в різних водах?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

ТВЕРДІСТЬ ВОДИ. ПОМ'ЯКШЕННЯ ВОДИ ТЕРМІЧНИМ І РЕАГЕНТНИМ СПОСОБОМ. ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВОЇ ТВЕРДОСТІ

Поняття твердості води переважно визначають вмістом катіонів кальцію (Ca^{2+}) і магнію (Mg^{2+}), хоча всі двовалентні катіони тією чи іншою мірою впливають на твердість води. Оскільки їх «внесок» у твердість мізерний, Стандарт подає таке поняття: твердістю води називається сукупність властивостей, зумовле-

них концентрацією в ній лужно - земельних елементів, переважно іонів кальцію (Ca^{2+}) і магнію (Mg^{2+}).

У природних умовах солі кальцію і магнію знаходять у воду внаслідок взаємодії розчиненого в ній оксиду карбону (IV) з карбонатними мінералами (доломітами, вапняками) і вивітрювання та розчинення гірських порід. Джерелом іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} є також стічні води; поверхневий стік з сільськогосподарських угідь, які обробляли мінеральними добривами, що містять кальцій; мікробіологічні процеси, які відбуваються в ґрунтах, донних відкладеннях.

Твердість води – один з найважливіших її показників. Використання твердої води може сприяти протіканню небажаних процесів, які пов'язані з утворенням на поверхні споруд і технологічної апаратури парових котлів, систем водяного охолодження, трубопроводів щільних осадів, які зменшують теплообмін, забивають трубопроводи. Наявність осадів, перегрів систем, тріщини – все це може призвести до корозії металів інженерних споруд. Тому одним з найважливіших етапів водопідготовки є пом'якшення води, тобто видалення із неї тих продуктів, які обумовлюють твердість.

Розрізняють карбонатну, некарбонатну, кальцієву, магнієву та загальну твердість.

Карбонатна твердість ($T_{\text{к}}$) зумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів кальцію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і магнію $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Її ще називають тимчасовою, тому що карбонатної твердості води можна позбутися кип'ятінням.

Некарбонатна твердість ($T_{\text{нк}}$) зумовлена наявністю кальцієвих і магнієвих солей сильних кислот (CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4 , MgSO_4). Її ще називають постійною твердістю.

Кальцієва твердість (T_{Ca}) зумовлена наявністю солей кальцію.

Магнієва твердість (T_{Mg}) зумовлена наявністю солей магнію.

Загальна твердість ($T_{\text{заг}}$) - це сума кальцієвої і магнієвої твердості:

$$T_{\text{заг}} = T_{\text{Ca}} + T_{\text{Mg}},$$

або

$$T_{\text{заг}} = T_{\text{К}} + T_{\text{НК}}$$

Кількісно твердість води визначають сумою молярних концентрацій еквівалентів іонів кальцію і магнію. Одиниця виміру твердості води – мілімоль на літр (ммоль/л):

$$T = \left[\frac{n \left(\frac{1}{z} \cdot \text{Ca}^{2+} \right)}{V(\text{H}_2\text{O})} + \frac{n \left(\frac{1}{z} \cdot \text{Mg}^{2+} \right)}{V(\text{H}_2\text{O})} \right] \cdot 10^3 \text{ (ммоль/л)},$$

$$T = \frac{n \left(\frac{1}{z} \cdot X \right)}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 10^3 = \frac{m(X)}{M \left(\frac{1}{z} \cdot X \right) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 10^3 \text{ (ммоль/л)},$$

де $n \left(\frac{1}{z} \cdot X \right)$ – кількість речовини еквівалента іонів кальцію або магнію (або їх солей), моль;

$m(X)$ – маса іонів кальцію або магнію (або їх солей), г;

$M \left(\frac{1}{z} \cdot X \right)$ – молярна маса еквіваленту іонів кальцію або магнію (або їх солей),

г/моль;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм води, л.

Для пом'якшення води використовують різні методи, основними з яких є термічний, реагентний і іонообмінний.

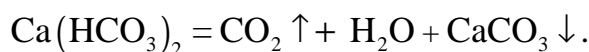
Термічне пом'якшення засновано на нагріванні води, її дистиляції або заморожування.

Реагентне пом'якшення води об'єднує методи, суть яких полягає в зв'язуванні іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} реагентами в нерозчинні речовини, що легко видаляються з води.

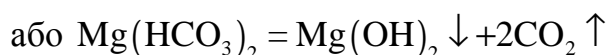
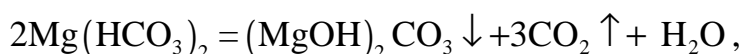
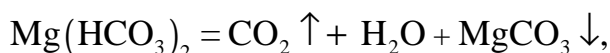
Іонний обмін заснований на фільтруванні води крізь спеціальні матеріали (іоніти), які обмінюють іони Na^+ і H^+ , що входять до їх складу, на іони Ca^{2+} і Mg^{2+} , які містяться у воді.

Термічний метод пом'якшення води.

При нагріванні води розчинена в ній вільна рівноважна карбонатна кислота видаляється, що призводить до зміщення рівноваги в бік утворення карбонатів:



Що до гідрокарбонату магнію, то спочатку утворюється досить добре розчинний карбонат, який при тривалому кип'ятінні гідролізується з утворенням малорозчинного гідроксиду магнію:



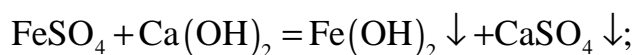
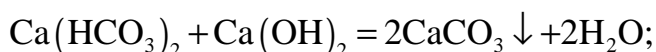
При кип'ятінні твердість води зменшується на величину карбонатної твердості, тому її називають тимчасовою.

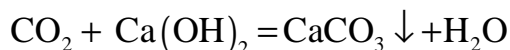
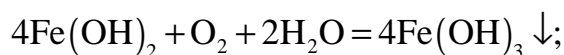
Реагентний метод пом'якшення води.

За тим, який реагент використовують для пом'якшення води розрізняють такі способи: вапняний (гашене вапно), содовий (кальцинована сода), натронний (гідроксид натрію) і фосфатний (тринатрійфосфат). Найбільш економно застосувати комбінований засіб, бо він забезпечує усунення тимчасової і постійної твердості, а також зв'язування CO_2 , видалення іонів заліза, коагулювання органічних й інших домішок. Одним з таких способів є вапняно-содовий в поєднанні з фосфатним.

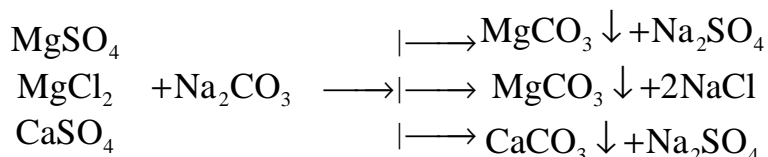
Процес пом'якшення ґрунтується на таких реакціях:

1. Обробка води гашеним вапном для усунення карбонатної (тимчасової) твердості, видалення іонів заліза і зв'язування CO_2 :

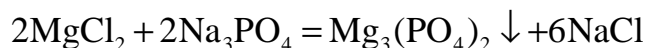
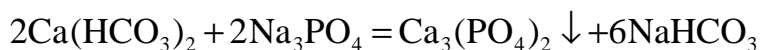




2. Обробка води кальцинованою содою для усунення не карбонатної (постійної) твердості:



3. Обробка води тринатрийфосфатом для більш повного осадження катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} (розчинність фосфатів кальцію і магнію мізерно мала, що забезпечує високу ефективність фосфатного метода):



Мета роботи: визначення твердості води, пом'якшення води термічним і реагентним способами, визначення усуненої і залишкової твердості води.

Лабораторна робота складається з *розрахункової* і *експериментальної* частин. Перед виконанням експерименту необхідно ознайомитися з теорією питання і виконати розрахункове завдання за номером варіанта табл. 1.

Розрахункові завдання

1. Визначте всі види твердості води, якщо в об'ємі води V , л, міститься A мг Ca^{2+} , B мг Mg^{2+} , C мг HCO_3^- .

2. Визначте твердість і нормальність водного розчину, якщо у воді об'ємом V л, міститься A мг Ca^{2+} и B мг Mg^{2+} .

3. Визначте залишкову твердість води, якщо до води об'ємом V л, в якому міститься A мг Ca^{2+} і B мг Mg^{2+} додали m мг реагента Р.

4. Визначте масу (грамів) осаду, який утворився після реагентного пом'якшення води, якщо до проби води об'ємом V л, який містить A мг Ca^{2+} додали m мг реагента Р.

5. Визначте залишкову твердість води після кип'ятіння з вихідним вмістом у V л води A мг Ca^{2+} , B мг Mg^{2+} , C мг HCO_3^- .

6. Визначте залишкову твердість води з вихідним вмістом у V , л води A мг Ca^{2+} , B мг Mg^{2+} після додавання до даної проби води m мг реагента P .

Варіанти завдань

Таблиця 5

№ варіанта	№ задач	Вихідні дані					
		Об'єм води V , л	Вміст у воді, мг			Реагент (P) для пом'якшення	
			A (Ca^{2+})	B (Mg^{2+})	C (HCO_3^-)	Хім. формула	Маса (m), мг
1	1, 3, 5	1,250	60	40	122	Na_2CO_3	106
2	2, 4, 6	0,400	30	12	61	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	159
3	1, 2, 5	0,300	10	8	20	Na_3PO_4	53
4	2, 3, 6	1,200	100	60	500	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	100
5	2, 4, 5	0,600	50	20	50	Na_2CO_3	106
6	3, 5, 6	0,750	60	40	100	Na_2CO_3	106
7	1, 3, 6	2,200	200	100	400	Na_3PO_4	150
8	1, 4, 5	0,500	20	10	40	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	80
9	2, 4, 5	2,300	300	150	366	Na_2CO_3	212
10	1, 4, 5	1,300	200	100	400	Na_2CO_3	159
11	2, 3, 6	0,700	15	10	244	Na_3PO_4	50
12	3, 4, 5	0,800	40	20	30	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	70
13	2, 3, 6	1,200	30	30	600	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	100
14	4, 5, 6	0,900	20	15	30	Na_2CO_3	53
15	1, 5, 6	0,200	5	4	10	Na_2CO_3	40
16	1, 2, 4	0,350	8	6	18	Na_2CO_3	20
17	1, 5, 6	1,100	20	45	40	Na_3PO_4	75
18	2, 4, 5	0,300	15	20	30	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	40
19	1, 2, 5	0,450	20	15	30	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	40

Продовження табл. 5

20	3, 4, 6	1,600	30	60	244	Na ₃ PO ₄	120
21	1, 3, 6	0,850	50	30	122	Na ₃ PO ₄	80
22	2, 4, 5	2,500	120	200	366	Na ₂ CO ₃	300
23	3, 5, 6	0,300	20	10	80	Ba(OH) ₂	50
24	1, 3, 5	0,600	30	24	120	Ba(OH) ₂	90
25	2, 4, 6	0,850	40	36	122	Na ₃ PO ₄	100
26	1, 2, 5	1,000	60	12	183	Na ₂ CO ₃	159
27	3, 5, 6	0,600	30	36	122	Na ₂ CO ₃	53
28	1, 2, 3	0,700	70	48	100	Na ₃ PO ₄	70
29	2, 3, 5	2,250	200	72	427	Na ₃ PO ₄	60
30	2, 4, 6	0,300	20	24	61	Ba(OH) ₂	40

Експериментальна частина

1. Визначення усуненої і залишкової твердості води.

Реактиви й обладнання:

хлоридна кислота $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л,

розчин метилоранжу,

конічні колби об'ємом 250 і 500 мл,

бюретка об'ємом 25 мл,

циліндри об'ємом 100– 500 мл.

Визначення засновано на порівнянні величин карбонатної твердості в пробі води до (T_K) і після ($T_{K, \text{зал}}$) кип'ятіння. Гідрокарбонати кальцію і магнію при цьому переходять у карбонати, і кількість хлоридної кислоти, яка була витрачена на титрування прокип'яченої проби, характеризує величину залишкової твердості. Усунену твердість ($T_{K, \text{ус}}$) розраховують за рівнянням

$$T_{K, \text{ус}} = T_K - T_{K, \text{зал}}$$

Порядок виконання роботи

У конічну колбу об'ємом 250мл відміряти піпеткою 100 мл досліджуваної води, додати 2-3 краплі метилоранжу, ретельно перемішати і титрувати розчином 0,1н НСІ до зміни жовтого кольору на золотисто-рожевий (не рожевий). Метилоранж змінює свій колір від рожевого при рН <3,1 до жовтого при рН >4,4. У точці переходу метилоранж має золотисто-рожевий колір. Аніон HCO_3^- у воді гідролізується: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, тому вода, яка містить гідрокарбонати кальцію і магнію, має лужну реакцію середовища, і метилоранж забарвлює її в жовтий колір. При титруванні досліджуваної води розчином хлоридної кислоти перебігає реакція нейтралізації: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$. Кількість іонів OH^- еквівалентна концентрації іонів HCO_3^- отже й концентрації гідрокарбонатів кальцію і магнію. Записати об'єм кислоти (V_1), який був витрачений на титрування. Колбу ополоснути дистильованою водою і знову відміряти 100 мл досліджуваної води. Олівцем по склу відмітити рівень води в колбі, закрити колбу воронкою і кип'ятити одну годину. При кип'ятінні утворюється осад. У міру випаровування води в колбу обережно доливати дистильовану воду до позначки. Після охолодження профільтрувати кип'ячену воду крізь сухий фільтр у чисту суху колбу, 2-3 рази промити фільтр невеликою кількістю дистильованої води (промивні води поєднати з фільтратом). Додати 2-3 краплі метилоранжу, титрувати до золотисто-рожевого кольору. Записати об'єм кислоти (V_2), який було витрачено на титрування. Розрахувати карбонатну твердість T_K , залишкову $T_{K,\text{зал}}$ і усунену твердість води $T_{K,\text{ус}}$ за формулами

$$T_K = \frac{V_{1,\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 (\text{ммоль/л}),$$

$$T_{K,\text{зал}} = \frac{V_{2,\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 (\text{ммоль/л}),$$

$$T_{K,\text{ус}} = \frac{(V_{1,\text{HCl}} - V_{2,\text{HCl}}) \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 (\text{ммоль/л})$$

де $V_{1,\text{HCl}}$ – об'єм розчину HCl , який було витрачено на титрування проби води до кип'ятіння, мл.

$V_{2,\text{HCl}}$ – об'єм розчину HCl , який витрачено на титрування проби води після кип'ятіння, мл;

C_{HCl} – концентрація хлоридної кислоти, моль/л;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм проби досліджуваної води, мл.

Усі дані заносять до табл. 6.

Таблиця 6.

№	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл	C_{HCl} , моль/л	$V_{1,\text{HCl}}$, мл	$V_{2,\text{HCl}}$, мл	T_{K} , ммоль/л	$T_{\text{K,зал}}$, ммоль/л	$T_{\text{K,ус}}$, ммоль/л

2. Реагентне пом'якшення води

Реактиви:

розчин трилону Б 0.05н,

аміачний буферний розчин з рН 10,

хлоридна кислота, 0,01н,

металоіндикатор-еріохромовий чорний Т,

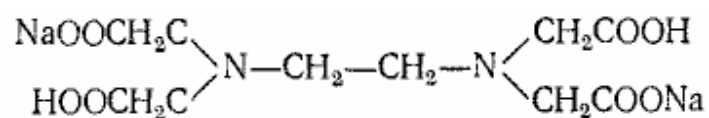
фосфат натрію, 0,03н,

Карбонат натрію, 0,03н.

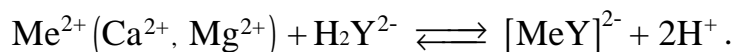
Порядок виконання роботи

1. Визначення загальної твердості води

Загальну твердість води ($T_{\text{заг}}$) визначають комплексометричним методом, який ґрунтується на утворенні міцної комплексної сполуки трилону Б (двонатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти - ЕДТА) з іонами кальцію і магнію:

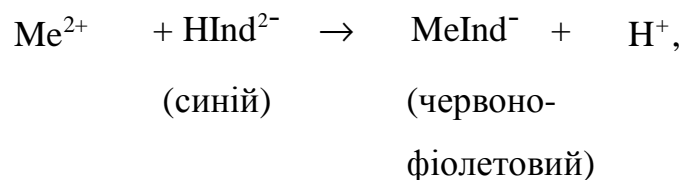


Трилон Б (скорочена формула – Na₂H₂Y)

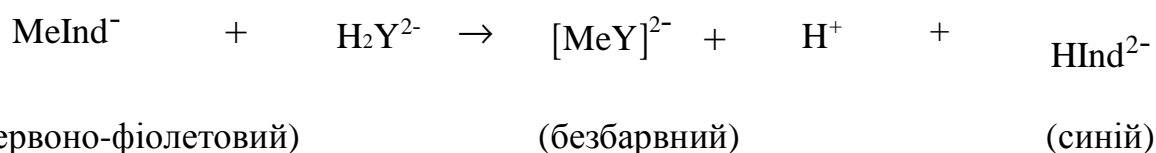


Визначення проводять титруванням проби води трилоном Б при рН = 10 у присутності індикатора еріохромового чорного Т, який у водному розчині при рН = 7–11 утворює аніон HInd²⁻ синього кольору.

Якщо у воду, яка містить іони кальцію і магнію, внести індикатор, що дає зафарбовану сполуку з цими іонами (утворюється комплексна сполука):



то при додаванні трилону Б відбудеться зміна кольору в точці еквівалентності



тобто коли трилон Б зв'яже іони кальцію і магнію в міцний комплекс. Комплексні сполуки трилону Б з іонами металів міцніше за сполуки, які утворює індикатор з цими ж іонами. За кількістю доданого розчину трилону Б визначають загальну твердість досліджуваної води.

Для визначення загальної твердості воду титрують розчином трилону Б в присутності індикатора (еріохромового чорного Т). У точці еквівалентності при титруванні індикатор змінює червоно-фіолетовий колір (у присутності іонів твердості Ca²⁺ і Mg²⁺) на синій (у відсутності цих іонів). Комплексоутворення іонів кальцію і магнію відбувається в лужному середовищі (рН = 10), тому при визначеннях використовують аміачний буферний розчин.

У конічну колбу об'ємом 250 мл за допомогою піпетки налити 100 мл досліджуваної води. Додати 5 мл аміачного буферного розчину і декілька кристаликів

еріохромового чорного Т, перемішати. Титрувати пробу води розчином трилону Б до зміни червоно-фіолетового кольору на синій.

Розрахувати загальну твердість вихідної води за формулою

$$T_{\text{заг}} = \frac{C_T \cdot V_{1,T}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 (\text{ммоль/л}),$$

де $T_{\text{заг}}$ – загальна твердість вихідної води (до пом'якшення), ммоль/л;

$V_{1,T}$ – об'єм розчину трилону Б, який затрачено на титрування проби вихідної води (до пом'якшення), мл;

C_T – молярна концентрація еквівалента розчину трилону Б, моль/л;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм досліджуваної води, мл.

Для проведення пом'якшення води за допомогою карбонату натрію Na_2CO_3 (або фосфату натрію Na_3PO_4) розрахувати об'єм розчину реагенту.

Якщо розрахунок вести на еквівалентну кількість речовини реагенту за твердістю, то

$$V_{\text{роз.реаг.}} = \frac{T_{\text{заг}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{C \left(\frac{1}{z} \cdot X \right) \cdot 1000} (\text{мл}),$$

де $T_{\text{заг}}$ – загальна твердість досліджуваної води (до пом'якшення), ммоль/л;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм проби води, мл;

$C \left(\frac{1}{z} \cdot X \right) = 0,03 \text{ моль/л}$ – молярна концентрація еквівалента розчину реагента.

$V_{\text{роз.реаг.}}$ – об'єм розчину реагенту, мл.

До 100 мл досліджуваної води прилити розрахований об'єм розчину карбонату натрію, нагріти на електроплитці з асбестованою сіткою до $40-50^\circ\text{C}$. Потім розчин охолодити і відфільтрувати в конічну колбу (фільтр попередньо змочити дистильованою водою). Фільтр промити один раз дистильованою водою і додати цю воду до фільтрату. Визначити загальну твердість після пом'якшення $T_{\text{заг}}$ (залишкову твердість) і усунену твердість води T_p :

$$T_{\text{зал}} = \frac{C_T \cdot V_{2,T}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 (\text{ммоль/л}),$$

$$T_p = \frac{C_T \cdot (V_{1,T} - V_{2,T})}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 (\text{ммоль/л})$$

Пом'якшення води фосфатом натрію проводити таким же чином, але без підігріву.

Провести теоретичний розрахунок залишкової твердості після пом'якшення проби води запропонованим реагентом. Усі результати занести до табл. 2 і 3, де

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм проби води, мл;

C_T – молярна концентрація еквівалента розчину трилона Б, моль/л;

$V_{1,T}$ – об'єм розчину трилону Б, який затрачено на титрування проби вихідної води (до пом'якшення), мл;

$V_{2,T}$ – об'єм розчину трилону Б, який затрачено на титрування проби води після пом'якшення, мл;

$M\left(\frac{1}{z} \cdot X\right) = \frac{1}{z} \cdot M(X)$ - молярна маса еквівалента, г/моль;

$m(p)$ – маса реагенту, г;

$T_{\text{заг}}$ - вихідна твердість води (до пом'якшення), ммоль/л;

$T_{\text{зал}}$ - залишкова твердість (після пом'якшення), ммоль/л;

T_p - усунена твердість, яку обчислюють за рівнянням

$$T_p = \frac{m(p)}{M\left(\frac{1}{z} \cdot X\right) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 10^6 (\text{ммоль/л})$$

$T_{\text{зал}}$ - залишкова твердість, яку обчислюють за рівнянням

$$T_{\text{зал}} = T_{\text{заг}} - T_p (\text{ммоль/л}).$$

Таблиця 7

№	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл	C_T , моль/л	$V_{1,T}$, мл	$V_{2,T}$, мл	$T_{\text{заг}}$, ммоль/л	$T_{\text{зал}}$, ммоль/л	T_p , ммоль/л

Таблиця 8

Вихідні дані				Екпериментальні визначення		Теоретичні розрахунки		
№	V_{H_2O} , л	Реагент			$T_{заг}$, ммоль/л	$T_{зал}$, ммоль/л	T_p , ммоль/л	$T_{зал}$, ммоль/л
		Хім. формула	$M\left(\frac{1}{z} \cdot X\right)$, г/моль	$m(p)$, г				

Контрольні запитання

1. Чим обумовлюється твердість води? Яким чином потрапляють у воду солі твердості?
2. Які види твердості розрізняють? Наведіть формули солей, що обумовлюють кожен з видів твердості.
3. Яким методом визначають загальну твердість? Суть методу.
4. Яким методом визначають тимчасову твердість? Суть методу.
5. У чому полягає суть реагентного способу пом'якшення води? Які реагенти використовують для усунення карбонатної, некарбонатної твердості? На чому засновано використання фосфатного методу пом'якшення води?
6. Як розрахувати кількість розчину реагенту, необхідного для пом'якшення води об'ємом V ?
7. У чому полягає суть термічного методу пом'якшення води?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН (ПАР) У ВОДІ

Поверхнево-активні речовини – хімічні речовини, які знижують поверхневий натяг рідин, полегшуючи розтікання і знижуючи міжфазний натяг на межі двох рідин. Це речовини, молекули або іони яких концентруються (адсорбуються)

біля поверхні розділу фаз і знижують поверхневу енергію. У вужчому значенні ПАР називають речовини, що знижують поверхневий натяг на межі поділу: рідина – повітря, рідина – рідина, рідина – тверда поверхня.

Поверхнево – активні речовини зазвичай – амфифільні органічні сполуки (термін амфифільний означає, що вони містять як гідрофільні так і гідрофобні групи). Через таку будову вони розчиняються як у неполярних жирах і органічних розчинах, так і в полярній воді. До ПАР відносяться звичайне мило (суміш натрієвих солей жирних кислот – олеати, стеарати натрію), синтетичні миючі засоби, а також спирти, карбонові кислоти, аміни та ін.

За типом походження розрізняють природні поверхнево – активні речовини (полярні ліпіди, гумусові речовини) й синтетичні поверхнево – активні речовини (СПАР) або детергенти (від латинського *detergere* – очищати).

За типом утворених у розчинах часток поверхнево – активні речовини розподіляють на два класа:

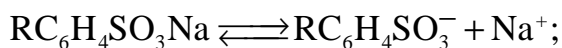
- 1) іоногенні ПАР (катіонактивні ПАР, аніонактивні, амфолітні);
- 2) неіоногенні ПАР (алкілполіглюкозиди, алкілполіетоксилати).

До першого класу належать низькомолекулярні речовини дифільного характеру з несиметричними молекулами, тобто сполуки, що мають гідрофільну «голову» (одну або декілька полярних груп, наприклад, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{COOMe}$, $-\text{NH}_2$) і гідрофобний «хвіст» (як правило аліфатичний ланцюг, який іноді включає ароматичну групу). До другого класу ПАР належать високомолекулярні речовини, молекули яких побудовані симетрично.

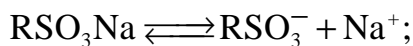
Аніонактивні ПАР – це сполуки, які у водному розчині дисоціюють з утворенням великих за розміром, складних аніонів, що зумовлюють їх поверхневу активність, і малих неорганічних катіонів.

З усіх ПАР, які виробляють у світі, частка аніонактивних складає більше ніж 70%. Серед них найбільше значення мають:

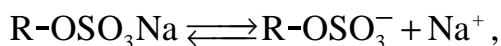
- а) алкілбензолсульфонати натрію (солі сульфокислот ароматичних сполук):



б) алкілсульфонати натрію (солі алкілсульфонової кислоти):



в) алкілсульфати натрію (солі сульфатів аліфатичних спиртів):

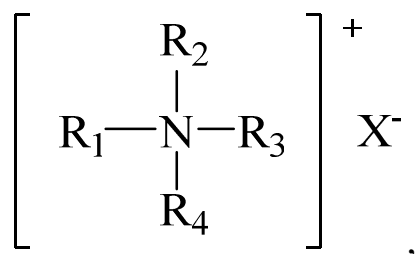


де R – вуглеводні радикали.

Зазвичай продукти цієї групи ПАР демонструють виняткову здатність до змочування, емульгування. Крім того для них характерні високі спінюючі властивості.

Катіонактивні ПАР – це сполуки, які у водному розчині дисоціюють з утворенням великих за розміром, складних органічних катіонів, що зумовлюють їх поверхневу активність, і малих неорганічних аніонів.

Об'єми виробництва катіонактивних ПАР значно менші, ніж аніонних. Представниками катіонактивних ПАР можуть бути гідроксиди або галогеніди тетраалкіламонію з різними алкільними групами:



де R₁ – вуглеводневий радикал (C₁₂ - C₁₈);

R₂, R₃, R₄ – вуглеводневі радикали (C₁ - C₄);

X – Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻.

Катіонактивні ПАР мають високі антибактеріальні й антикорозійні властивості, можуть бути використані як деемульгатори.

Неіоногенні ПАР – це сполуки, які при розчиненні у воді не іонізуються. Розчинність таких речовин у воді обумовлена наявністю в них функціональних груп.

Неіоногенні ПАР – похідні поліоксіетеленів:

$RO(C_2H_4O)_nH$ – полігліколевий етер жирних спиртів;

$RCOO(C_2H_4O)_nH$ – полігліколевий етер жирних кислот;

$RCONH(C_2H_4O)_nH$ – полігліколевий етер амідів жирних кислот

та інші. Поліоксіетиленові етери алкілфенолів – найбільш поширена група неіоногенних ПАР (ОП-4, ОП-7, ОП-10). Частіше вони бувають рідкими або утворюють пасту. За об'ємом виробництва й споживання неіоногенні поверхнево-активні речовини стоять на другому місці після аніонактивних ПАР. Вони добре стабілізують піну, знімають статичну напругу на волокнах синтетичних тканин, поліпшують стан хутра, шкіряних виробів.

Унаслідок широкого використання майже в усіх галузях народного господарства і в побуті (миючі засоби, косметика, текстильна, паперова, шкіряна, харчова, лакофарбова промисловості, сільське господарство, нафтодобування, медицина та ін.) поверхнево – активні речовини зустрічаються в природних, господарсько – побутових і промислових стічних водах. Присутність ПАР у воді чинить значний негативний вплив на її фізико –біологічний стан, уповільнює відстоювання, псує органолептичні властивості. Здатність до утворення піни погіршує кисневий режим, погіршується біологічне очищення води.

Мета роботи: визначення фотометричним методом вмісту ПАР у воді.

Експериментальна частина

Фотометричне визначення неіоногенних ПАР (НПАР)

Для стічних вод, які вміщують неіоногенні ПАР (НПАР) у кількості меншій за 0,2 мг/л, застосовують метод що базується на взаємодії НПАР з йодом і хлоридом барію.

Реактиви й обладнання:

фотоелектроколориметр КФК-2,

світлофільтр $\lambda = 540$ нм,

кювети товщиною 10 мм,

бюретка об'ємом 25 мл,
мірна колба об'ємом 25 мл – 7 шт.

I розчин реагентів - готують шляхом розчинення 12,7 г I_2 і 25 г KI у дистильованій воді в мірній колбі на 1 л.

II розчин реагентів – готують шляхом змішування 100 мл розчину HCl (1:4) зі 100 мл 10%-вого розчину $BaCl_2$ у співвідношенні 1:1.

Стандартний розчин НПАР (в якості НПАР використали тритон X-100 – поліетиленгліколь-п-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-феніловий етер) – 1 г/л.

Порядок виконання роботи

1. Приготування робочого розчину реагентів: **I** і **II** розчини реагентів зливають у співвідношенні 1:3.

2. Приготування робочого розчину НПАР з концентрацією 0,01 г/л: 1 мл стандартного розчину НПАР з концентрацією 1 г/л розбавляють до 100 мл.

3. Приготування калібрувальних розчинів з робочого розчину: в шість мірних колб місткістю 25 мл послідовно вносять 0; 1; 3; 5; 7; 10; 12 мл робочого розчину НПАР (0,01 г/л), додають до кожної колби по 1,5 мл робочого розчину реагентів (**I** + **II**) і доводять об'єм до 25мл. При цьому утворюються розчини з концентраціями НПАР: 0; 0,0004; 0,0012; 0,0020; 0,0028; 0,0040 і 0,0048 г/л. Через 20 хвилин вимірюють оптичну щільність розчину при довжині хвилі 540 нм у кюветі з товщиною шару 10 мм відносно розчину холостого досліду (розчин з усіма реагентами, окрім НПАР).

4. На основі отриманих експериментальних даних будують градуювальний графік у координатах оптична щільність D – концентрація (C , г/л).

5. Визначення вмісту НПАР у воді: в мірну колбу об'ємом 25 мл піпеткою послідовно вносять 1,5 мл робочого розчину реагентів, 1–23 мл (залежно від вмісту НПАР у воді) проби досліджуваної води. Доводять до позначки дистильованою водою, перемішують. Через 20 хвилин розчин фотометрують за тих же умов (п.3).

За градувальним графіком визначають вміст неіоногенних поверхнево – активних речовин (г/л).

Гранично допустима концентрація НПАР у воді водоймищ 0,1 мг/л.

Фотометричне визначення аніонактивних ПАР (АПАР)

Реактиви й обладнання:

фотоелектроколориметр КФК-2,

світлофільтр $\lambda = 650$ нм,

кювети товщиною 30 мм,

ділильні лійки об'ємом 200-250 мл,

піпетки об'ємом 2, 5, 10, 15, 25 мл,

мірні колби об'ємом 25 мл, 100 мл і 1 л.

Фосфатний буферний розчин - готують розчиненням 10 г Na_2HPO_4 в 900 мл дистильованої води і додають 1Н розчин гідроксиду натрію до рН 10, об'єм розчину доводять до 1 л.

Нейтральний розчин метиленової сині – розчиняють 0,35 г метиленової сині в 1 л дистильованої води.

Кислий розчин метиленової сині – розчиняють 0,35 г метиленової сині в 500 мл дистильованої води, додають 6,5 мл концентрованої сульфатної кислоти і доводять об'єм до 1 л.

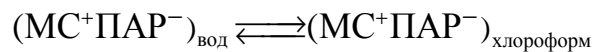
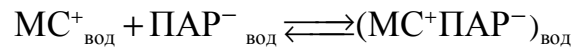
Хлороформ (ч.д.а.).

Лаурилсульфонат натрію, стандартний розчин

Головний розчин. У колбі на 1 л розчиняють 1,0000 г лаурилсульфату натрію в дистильованій воді, додають 1 мл хлороформу і доводять об'єм до 1 л.

Робочий розчин. Розбавляють 10,0 мл головного розчину дистильованою водою до 1000 мл; він завжди повинен бути свіжо виготовленим; 1 мл розчину вміщує 1,0000 мг лаурилсульфонату натрію.

Визначення базується на здатності аніонів ПАР⁻ утворювати з катіонами барвника метиленової сині (МС⁺) розчинні в хлороформі комплекси, які забарвлені в інтенсивний синій колір:



Сама метиленова синь у хлороформі не розчиняється. Метод досить чутливий. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу становить $2,31 \cdot 10^4$.

Визначенню АПАР заважають сульфіді, сульфіти та інші відновники, які відновлюють метиленову синь. Їх впливу можна позбутися попереднім окисненням пероксидом водню. Заважають також великий вміст хлоридів, нітратів, роданідів і білків. Впливу цих речовин можна позбутися, якщо екстрагувати комплекс з лужного середовища при рН = 10. Сильно заважають визначенню катіоноактивні поверхневоактивні сполуки, які утворюють з аніонами ПАР безбарвні й стійкі солі. Останні погано розчиняються у воді, але досить добре розчинні в хлороформі. Катіонні ПАР можна вилучити, пропускаючи досліджувану воду через колонку з катіонітом.

Порядок виконання роботи

При вмісті АСПАР менше 0,8 мг/л беруть об'єм проби 250 мл; 0,8-2 мг/л – 100 мл; 2-4 мг/л – 50 мл. Якщо об'єм проби менший за 100 мл, його доводять до 100 мл дистильованою водою.

1. Відібрану порцію проби переносять у ділильну лійку об'ємом 500 мл, додають 10 мл фосфатного буферного розчину з рН 10 на кожні 100 мл проби й 5 мл нейтрального розчину метиленової сині та 15 мл хлороформу. Обережно збовтують 2 хв.

2. Після розшарування фаз зливають шар хлороформу в іншу ділительну лійку, до якої попередньо налили 100 мл дистильованої води й 5 мл кислого розчину метиленової сині. Вміст другої лійки збовтують протягом 2 хв. і після розшарування фаз зливають нижній хлороформний шар крізь маленьку лійку, в яку попередньо вміщують тампон просоченої хлороформом вати, в мірну колбу об'ємом 50 мл.

3. У першу лійку наливають ще 10 мл хлороформу і повторюють наведені в пп.1 і 2 операції. Екстракцію проводять ще раз порціями хлороформу по 10 мл і 5 мл. Усього в мірній колбі має зібратися близько 40 мл хлороформних екстрактів. Вміст колби доводять до позначки на 50 мл хлороформом і перемішують.

4. Вимірюють оптичну щільність хлороформного екстракту (D_x) у кюветі з товщиною шару 3 см відносно кювети порівняння з дистильованою водою. Виміри проводять з червоним світлофільтром при довжині хвилі 650 нм.

5. Приготування розчинів АПАР для побудови градуйованого графіку: відбирають 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 мл стандартного розчину АПАР (лаурилсульфонату натрію) з концентрацією 0,01 мг/мл, розбавляють кожну порцію водою до 100 мл, що відповідає вмісту лаурилсульфонату відповідно 0,2-0,5-1,0-1,5-2,0-3,0 мг/л і продовжують аналіз як відзначено в пп.1-3. Для кожного робочого розчину вимірюють оптичну щільність і будують градуйований графік у координатах $D - C$ (мг/л).

Концентрацію АПАР, мг/л (C_x), обчислюють за формулою

$$C_x = \frac{C \cdot V_{\text{екстр}}}{V},$$

де C – кількість АПАР, знайдена за градуйовальним графіком, мг/л;

$V_{\text{екстр}}$ – об'єм хлороформного екстракту, мл;

V – об'єм проби води, мл.

Гранично допустима концентрація АПАР у воді водоймищ 0,5 мг/л.

Примітка. Після визначень усі хлороформні екстракти збирають і зберігають для подальшого використання.

Контрольні запитання

1. Поверхнево-активні речовини. Їх будова, класифікація.
2. Наведіть принципові відзнаки іоногенних ПАР від неіоногенних.
3. Яким чином поверхнево-активні речовини потрапляють до водойм і водотоків ?
4. Як ПАР впливають на стан води ?
5. Наведіть приклади використання ПАР.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7 СЕДИМЕНТАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ

У вільно дисперсних системах частинки дисперсної фази можуть вільно рухатися всім об'ємом дисперсійного середовища. Осідання частинок дисперсійної фази називається седиментацією, а спливання – зворотною седиментацією. Седиментаційний аналіз використовують для визначення розмірів частинок у системах з відносно низьким ступенем дисперсності (суспензії, емульсії, порошки). Цей метод дисперсійного аналізу дає можливість встановити розподіл частинок за розмірами (фракційний склад системи).

На кожен частинку в системі діє сила тяжіння:

$$F_g = m \cdot g = V \rho g \quad (1)$$

і піднімаюча сила Архімеда:

$$F_A = V \rho_0 g , \quad (2),$$

де m , V – маса й об'єм частинки;

g – прискорення вільного падіння;

ρ , ρ_0 – густина частинок дисперсної фази й дисперсійного середовища.

Ці сили діють постійно і в різних напрямках. Рівнодіюча сила, яка викликає седиментацію, дорівнює:

$$F_{\text{сед.}} = F_g - F_A = V\rho g - V\rho_0 g = V(\rho - \rho_0)g \quad (3)$$

якщо $\rho > \rho_0$, то $F_{\text{сед.}} > 0$ і частинка осідає,

якщо $\rho < \rho_0$, то $F_{\text{сед.}} < 0$ і частинка спливає.

Під час руху частинки виникає сила тертя, пропорційна швидкості руху (U):

$$F_{\text{тер.}} = B \cdot U, \quad (4)$$

де B – коефіцієнт тертя.

Для сферичних частинок силу тертя визначають за законом Стокса:

$$B = 6\pi\eta r; \quad F_{\text{тер.}} = 6\pi\eta r U, \quad (5)$$

де η – в'язкість середовища;

r – радіус частинки;

U – швидкість руху частинки.

Таким чином, сила, яка діє на частинку під час руху дорівнює:

$$F = F_{\text{сед.}} - F_{\text{тер.}} = V(\rho - \rho_0)g - 6\pi\eta r U.$$

На початку руху частинки її швидкість дуже мала і частинка рухається під дією сили F прискорено. Зі збільшенням швидкості виникає момент, коли $F_{\text{сед.}} = F_{\text{тер.}}$ і рушійна сила $F = 0$.

При цьому швидкість руху частинки залишається сталою.

$$V(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r U, \quad (6)$$

$$U = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{6\pi\eta r}. \quad (7)$$

Для сферичної частинки $V = \frac{4}{3}\pi r^3$,

$$U = \frac{4\pi r^3(\rho - \rho_0)g}{3 \cdot 6\pi\eta r} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}, \quad (8)$$

$$r = \sqrt{\frac{9\eta U}{2(\rho - \rho_0)g}}, \quad (9)$$

$$\text{або } r = K\sqrt{U}, \quad (10)$$

$$\text{де } K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (11)$$

K – стала величина для даної дисперсної системи.

Розрахунок радіуса частинки за рівнянням (9), оснований на законі Стокса, передбачає виконання певних умов:

- 1) дисперсна система повинна бути розведеною, щоб частинки дисперсної фази осаджувалися незалежно одна від одної;
- 2) так як у реальних системах частинки дисперсної фази не мають сферичної форми, вводять поняття „еквівалентного радіуса” – це радіус уявної сферичної частинки, яка осідає з такою ж швидкістю, що й реальна частинка досліджуваної суспензії.

До того ж система повинна бути грубодисперсною. Для проведення аналізу використовують прилад – седиментометр.

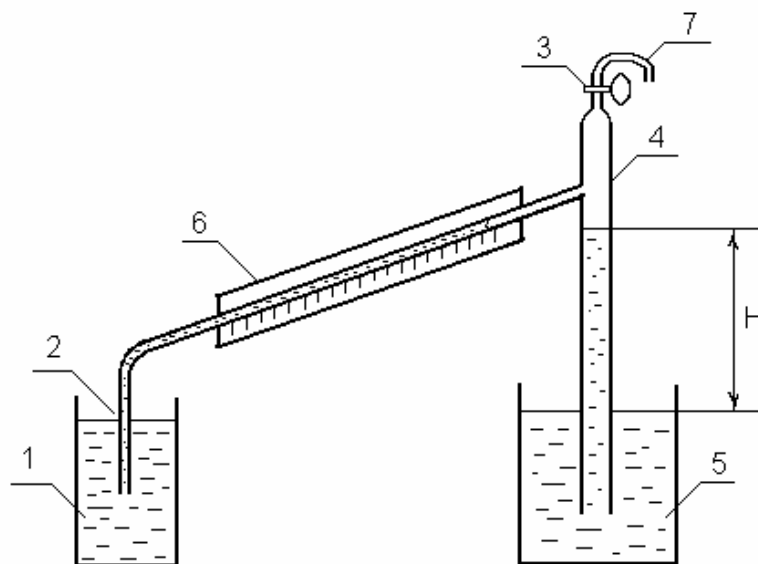


Рис. 3 – Схема седиментометра Вігнера

Седиментометр Вігнера (рис. 3) дає можливість визначити швидкість осідання дисперсної фази за зміною гідростатичного тиску стовпа суспензії.

Прилад складається зі з'єднаних скляних трубок 2 (вузької) і 4 (широкої). Трубку 4 і склянку 5 заповнюють досліджуваною суспензією. Трубку 2 і склянку 1 – манометричною рідиною.

Тиск над рідиною в обох трубках однаковий, а так як гідростатичний тиск – це добуток висоти стовпа рідини на її густину й прискорення сили тяжіння, можна записати:

$$H\rho g = h\rho_0g, \text{ або } \frac{H}{h} = \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (12)$$

де H – висота стовпа суспензії в широкій трубці (4);

h – рівень манометричної рідини у вузькій трубці (2);

ρ_0 – густина манометричної рідини (дисперсійного середовища);

ρ – густина суспензії;

g – прискорення сили тяжіння.

Рівняння (12) можна привести до:

$$1 - \frac{H}{h} = 1 - \frac{\rho_0}{\rho}, \quad (13)$$

$$\frac{h - H}{h} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho}, h - H = \frac{h}{\rho}(\rho - \rho_0). \quad (14)$$

Оскільки діаметр широкої трубки значно більший за діаметр вузької трубки, рівень суспензії в ній практично не змінюється, тобто величину H можна вважати сталою.

Різницю густин можна вважати пропорційною кількості завислої речовини, яка міститься в суспензії:

$$\rho - \rho_0 = Ct, \text{ або } h - H = C't, \quad (15)$$

де t - маса завислої речовини;

C і C' – сталі.

Унаслідок осідання частинок густина суспензії протягом часу зменшується й одночасно зменшується h –рівень манометричної рідини. Якщо вимірювати зменшення рівня рідини у вузькій трубці, можна знайти кількість речовини, що осіла.

Мета роботи: за швидкістю осідання дисперсної фази визначити розмір частинок, фракційний склад дисперсної системи й еквівалентний радіус, який відповідає максимальному числу частинок певного розміру.

Експериментальна частина

Порядок виконання роботи

Готують суспензію, для чого в склянку 5 наливають 500 мл води і висипають 30 г речовини (крейда, глина, каолін).

Склянку 1 заповнюють манометричною рідиною. Відкривають кран 3 і за допомогою гумової трубки 7 зтягують суспензію при безперервному її перемішуванні в широкую трубку 4, таким чином, щоб у вузькій трубці 2 манометрична рідина піднялася до середини шкали 6. Перекривають кран 3 і на момент, коли рідина у вузькій трубці зупиняється, вмикають секундомір, відмічають початковий рівень рідини h_0 в трубці 2. На початку експерименту зміну рівня рідини h фіксують через кожні півхвилини, потім через 1-2 хвилини.

Записують висоту стовпа суспензії в широкій трубці H .

Результати заносять до табл.

Таблиця 9

τ , с	h , см	Δh , см	H , см
0	26,7	0	
30	26,5	0,2	
60	26,3	0,4	

$\Delta h = h_0 - h_\tau$, де h_0 – рівень манометричної рідини на початку відліку ($\tau = 0$); h_τ – рівень рідини на момент часу τ .

За одержаними даними будують криву осадження $\Delta h = f(\tau)$.

Крива осадження – це графічна залежність кількості осаду чи величини, яка є пропорційною їй, (у нашому випадку це Δh) від величини часу осадження.

У монодисперсній системі (частинки одного розміру) швидкість осідання всіх частинок однакова, тому залежність $\Delta h = f(\tau)$ виражається прямою лінією.

У бідисперсній системі (частинки двох розмірів) кожен з двох фракцій можна розглядати як окрему монодисперсну систему, осадження якої описують власною прямою (рис. 4).

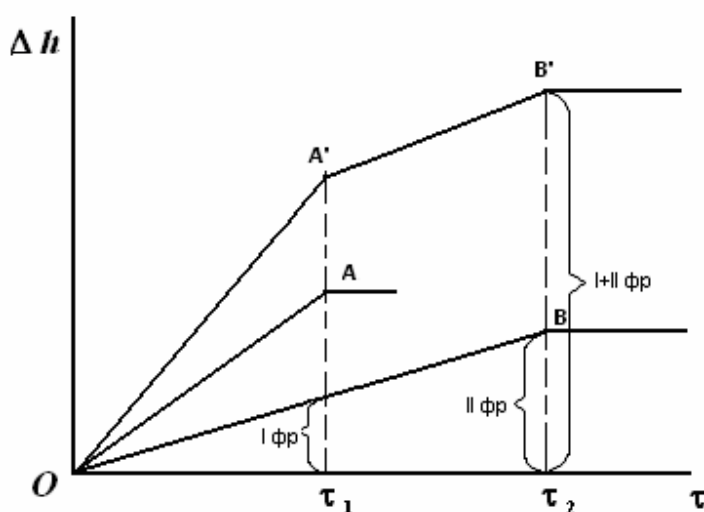


Рис. 4 – Крива осадження бідисперсної суспензії

Прямі OA і OB описують осадження фракцій I і II відповідно. Чим менше розмір частинок, тим менше кут нахилу прямої. Точці A відповідає час τ_1 , за який відбувається повне осадження менш дисперсної I фракції. Після точки A пряма буде йти паралельно осі абсцис (осадження більше не має, а маса осаду залишається незмінною). Точка B відповідає моменту повного осадження більш дисперсної II фракції. Оскільки, в бідисперсній суспензії обидві фракції будуть осаджуватися одночасно, на графіку утвориться одна ломана лінія OA'B', яку одержують при доданні прямої OA до прямої OB. Кут нахилу прямої OA' дорівнює сумі кутів нахилу прямих OA і OB. Точка A' відповідає моменту часу τ_1 , за який відбувається повне осадження більш крупних частинок I фракції. Відрізок A'B' (паралельний

ОВ) відповідає осадженню менш крупних частинок II фракції. На момент часу τ_2 , що відповідає точці В', відбувається повне осадження II фракції, після чого пряма буде йти паралельно осі абсцис.

За основу седиментаційного аналізу полідисперсних систем прийнято уявлення про те, що системи складаються з декількох фракцій, які можна вважати за окремі монодисперсні системи. Чим більше буде фракцій, тим більше буде зламів на кривій осадження. В реальних полідисперсних системах графік має вигляд плавної кривої (рис. 5).

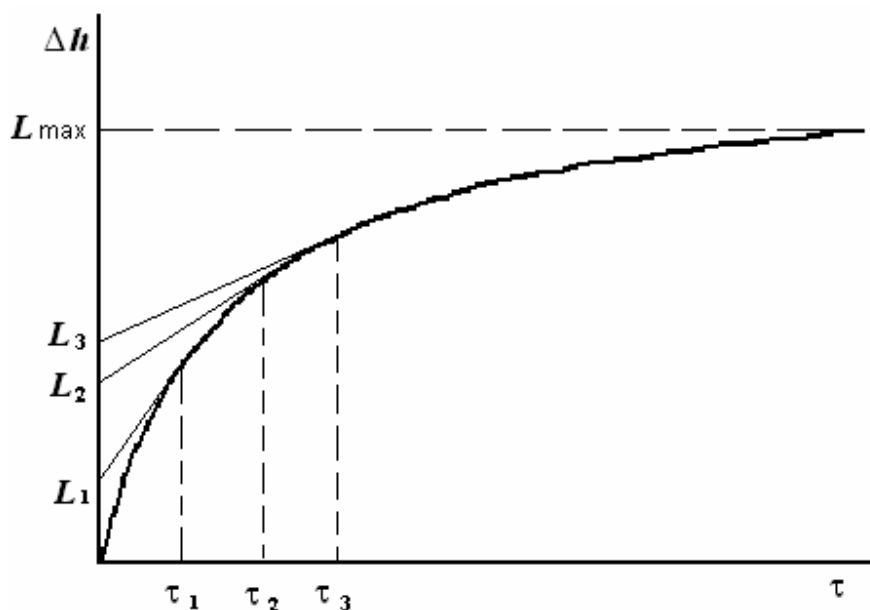


Рис. 5 – Крива осадження полідисперсної системи

За кривою осадження можна розрахувати вміст кожної окремої фракції у відсотках. Для цього на кривій (рис.4) вибирають 7-10 точок (у місцях, де кривизна змінюється найбільш різко) і проводять дотичні до них (графічний метод за допомогою дзеркала). Дотичні продовжують до перетину з віссю ординат і отримують точки $L_1, L_2, L_3, \dots, L_{\max}$.

Точка L_{\max} відповідає повному осадженню самої дрібної фракції, тобто повному осадженню суспензії. Величина відрізка OL_1 є пропорційною масі фракції частинок, які осіли за час τ_1 (і т. ін.).

Відсотковий вміст окремої фракції (Q , %) розраховують за рівнянням:

$$Q_n = \frac{OL_{n+1} - OL_n}{OL_{\max}} \cdot 100\%, \text{ або } Q_n = \frac{L_{n+1} - L_n}{L_{\max}} \cdot 100\%. \quad (16)$$

Q_n – вміст фракції з радіусами $r \geq r_n$, у відсотках.

Розмір частинок кожної фракції розраховують за рівняннями (9-11).

Необхідні для розрахунків дані:

$\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ (в'язкість води при 20°C);

$\rho_0 = 1000 \text{ кг/м}^3$ (густина води при 20°C);

$\rho_{\text{крейди}} = 2500 \text{ кг/м}^3$;

$\rho_{\text{глини}} = 2800 \text{ кг/м}^3$;

$\rho_{\text{каоліну}} = 2400 \text{ кг/м}^3$;

$g = 9.8 \text{ м/с}^2$.

Швидкість осідання U розраховують за рівнянням:

$$U = \frac{H}{\tau}, \quad (17)$$

де H – висота стовпа суспензії (рис.1).

Відповідно одержуємо:

$$U_1 = \frac{H}{\tau_1}; U_2 = \frac{H}{\tau_2}; \quad , \text{ і т.і.}$$

$$r_1 = K\sqrt{U_1}; r_2 = K\sqrt{U_2}$$

Оскільки кожна фракція містить частинки різних розмірів, знаходять значення середнього радіуса частинок кожної фракції:

$$r_{\text{ср.}} = \frac{r_{n+1} + r_n}{2}, \quad (18)$$

де r_{n+1} , r_n – радіуси, які відповідають двом сусіднім точкам на кривій осадження.

На основі результатів аналізу будують криві розподілу частинок за розмірами, які дозволяють визначити вміст фракції (рис. 6).

Інтегральна крива розподілу показує вміст фракції у відсотках від будь-якого даного розміру до максимального розміру частинок у системі. Так, точка А (рис. 6 (крива а)) вказує, що в системі вміст фракції з розміром частинок від r_5 до r_{\max} становить $Q_5\%$.

Більш наочне уявлення про розподіл частинок за розмірами дає диференціальна крива розподілу (рис. 6 (крива б)). Вона уявляє собою залежність маси частинок (у відсотках від усієї маси речовини), радіус яких лежить у інтервалі $r_{n+1} - r_n$ від радіуса:

$$\frac{\Delta Q}{r_{n+1} - r_n} = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$$

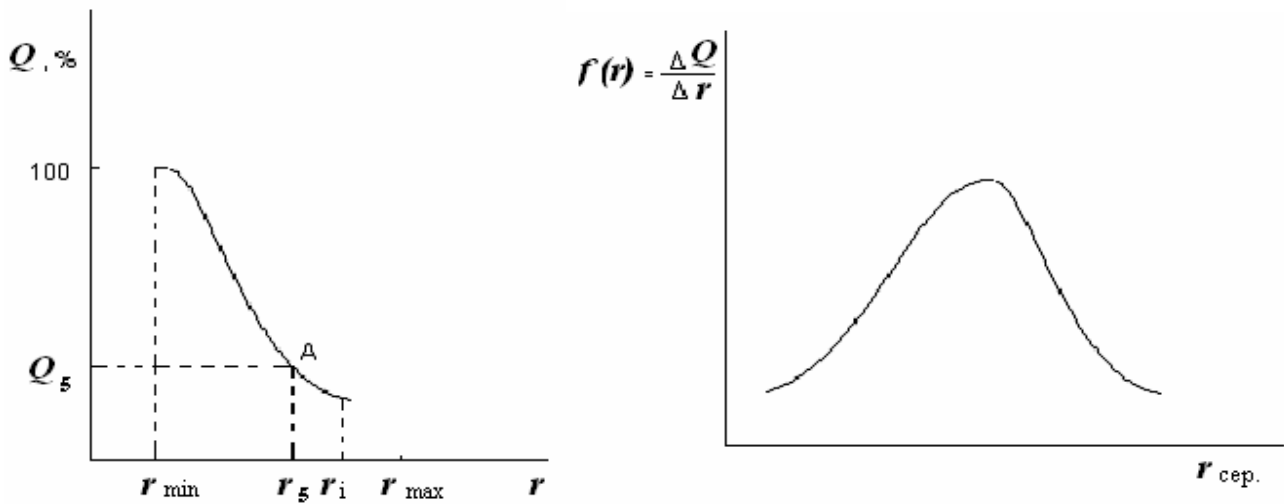


Рис. 6 – Інтегральна (а) і диференціальна (б) криві розподілу частинок полідисперсної системи за радіусами

Для даної фракції $\frac{\Delta Q}{\Delta r} = f(r)$ – функція розподілу, яку відкладають на вісі ординат; $r_{\text{сер.}}$ – середній радіус частинок фракції. Розташування максимуму на кривій вказує радіус частинок, які в даній суспензії містяться в максимальній кількості. Чим менше відрізняється r_{min} від r_{max} і чим вище максимум на диференціальній кривій розподілу, тим ближче суспензія до монодисперсної.

Результати експерименту й розрахунків заносять до табл. 10, 11.

Таблиця 10

Час осадження τ , с	Рівень манометричної рідини h , см	$\Delta h = h_0 - h$	Висота стовпа суспензії в широкій трубці H , см
-----------------------------	--------------------------------------	----------------------	--

Таблиця 11

τ , с	L	r , м	$r_{\text{сер.}} = \frac{r_{n+1} + r_n}{2}$	$Q_n = \frac{L_{n+1} - L_n}{L_{\text{max}}}$	$\Delta r = r_{n+1} - r_n$	$f(r) = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$
------------	-----	---------	---	--	----------------------------	------------------------------------

Контрольні запитання

1. Охарактеризуйте види стійкості дисперсних систем.
 2. На основі яких даних будують криву осадження? Який вона має вигляд для моно- і полідисперсних систем?
 3. Чим визначається швидкість осадження частинок? Вивести рівняння.
 4. Умови виконання закону Стокса.
 5. Інтегральна й диференціальна криві розподілу частинок за розмірами.
 6. Чому відповідає максимум на диференціальній кривій?
- Що вкладають у поняття „еквівалентний радіус”?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОФОБНИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

Із класифікації колоїдних систем за розміром частинок слідує, що колоїдні розчини займають проміжне становище між молекулярними й грубодисперсними системами. Цим і визначаються два можливих метода одержання колоїдних розчинів: метод конденсації і метод диспергування.

Метод конденсації полягає в укрупненні частинок у процесі агрегації молекул або іонів. Конденсація може відбуватися як фізичний процес, або як хімічний процес. У обох цих випадках у гомогенному середовищі утворюється нова фаза, яка має колоїдну дисперсність. Спільною умовою утворення нової фази є стан пе-

ресичення розчину або пари. При виникненні місцевих пересичень у розчині утворюються агрегати із декількох молекул, які й стають зародками нової фази.

У випадку хімічної конденсації нова фаза виникає під час хімічної реакції, яка призводить до утворення нерозчинних у даному середовищі речовин. Це можуть бути реакції відновлення, окислення, обміну, гідролізу. При цьому колоїдний розчин може бути отриманий тільки за умови, що швидкість утворення зародків набагато більша швидкості їх росту.

Для різних хімічних реакцій, які використовують при одержанні золів, оптимальні умови утворення і росту зародків підбирають дослідним шляхом. Як правило, високодисперсні золі отримують внесенням до розведеного розчину одного з реактивів невеликої кількості концентрованого розчину іншого реактиву під час інтенсивного перемішування. За такою методикою утворені зародки твердої фази швидко зупиняють зростання через те, що кількість речовини в розбавленому розчині скоро вичерпується.

До методів одержання золів фізичною конденсацією належать заміна розчинника й конденсація парів.

Метод заміни розчинника оснований на тому, що істинний розчин речовини (розчин хлориду натрію в абсолютному спирті) невеликими порціями додають до рідини (етеру), яка добре розчиняє розчинник істинного розчину (спирт), але в якій погано розчиняється речовина (хлорид натрію), що призводить до виділення її у вигляді високодисперсної фази (утворюється золь хлориду натрію в етері).

Диспергуванням називають тонке подрібнення твердих матеріалів або рідини й розподілення їх частинок у рідкому або газовому середовищі, внаслідок чого утворюються дисперсні системи: порошки, суспензії, емульсії, аерозолі.

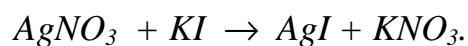
У процесі простого механічного подрібнення або розтирання утворюються порошки, розмір частинок яких не менше декількох мікрметрів. Цей процес обумовлений тим, що під час механічного подрібнення відбувається також злипання частинок. Але якщо до речовини, яку розтирають, додавати органічну речовину,

то дисперсність продукту значно збільшиться, і при розчиненні одержаної суміші у воді утворюється доволі стійка суспензія. Така дія третього компоненту пояснюється адсорбційним зниження твердості. Окрім того, речовина, яка сприяє диспергуванню, може бути стабілізатором.

Пептизація – це спосіб отримання колоїдного розчину зі свіжого (пухкого) осаду, який переводять у золь шляхом його обробки пептизатором: розчином електроліту, поверхнево-активної речовини або розчинником. Фактично пептизація – це не диспергування, а деагрегація частинок. Результатом пептизації має бути розрізнення частинок і розподілення їх по всьому об'єму дисперсійного середовища.

Міцела – це структурна колоїдна одиниця, тобто частинка дисперсної фази, обгорнута подвійним електричним шаром (ПЕШ). *Інтерміцелярна рідина* – це дисперсійне середовище, яке розподіляє міцели, в якому розчинені електроліти, неелектроліти, ПАВ, що стабілізують колоїдну систему.

Розглянемо будову міцели йодиду срібла, якщо золь утворюється за реакцією:



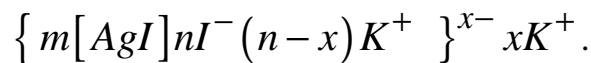
Основою колоїдної частинки є електронейтральний *агрегат*, що складається з декількох сотень або тисяч атомів, являє собою мікрочастинки важкорозчинної сполуки (в нашому випадку m пар іонів Ag^+ і I^-). На рис. 1 схематично зображено міцелу AgI .

Така система може існувати тільки в присутності стабілізатора, здатного підтримувати початковий ступінь дисперсності. Стабілізатором може бути потенціалотвірний електроліт, у якому міститься іон, здатний до вибіркової адсорбції на поверхні даної твердої фази. Вибіркова адсорбція відбувається відповідно до *правила Панета-Фаянса*: це іони, які входять до складу кристалічної ґратки (або ізо-

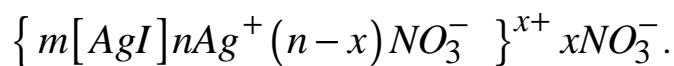
морфні їм). Отже для утворення золю йодиду срібла стабілізатором може бути як $AgNO_3$, так і KI (або ізоморфні з ним KCl , KBr).

Якщо реакція відбуватиметься в надлишку KI , то на поверхні агрегата будуть адсорбуватися іони I^- , їх кількість n . Іони йодиду є потенціалвизначальними (ПВІ), визначають потенціал і заряд поверхні. Агрегат разом з ПВІ називається *ядром* колоїдної частинки. Під дією електростатичних сил до ядра притягується n іонів протилежного знаку – протиіони, які компенсують заряд ядра. В даному випадку цю роль виконують іони K^+ . Частина протиіонів ($n-x$), які найближче розташовані до ядра, перебувають у шарі рідини і створюють адсорбційний шар або шар Штерна. На ці іони діють не тільки електростатичні, а й ван-дер-ваальсові сили ядра. Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів називається *гранулою* (або колоїдною частинкою). Решта x протиіонів, які нейтралізують заряд поверхні та які слабкіше зв'язані з ядром (тільки електростатичними силами), розташовуються під впливом теплового руху в рідкій фазі дифузно. Тому цей шар називається дифузним. Гранула разом з дифузною частиною ПЕШ і називається *міцелою*. Числа m , n і x можуть змінюватися в широких межах, залежно від умов одержання і очистки золів. Зазвичай $m \gg n$. Міцели золів завжди електронеутральні.

Структуру міцели можна зобразити схематично або записати формулою:



Якщо золь AgI одержаний в умовах надлишку $AgNO_3$, то формулу міцели запишемо інакше:



←-----→ агрегат

←-----→ ядро

←-----→ частинка (гранула)

←-----→ міцела

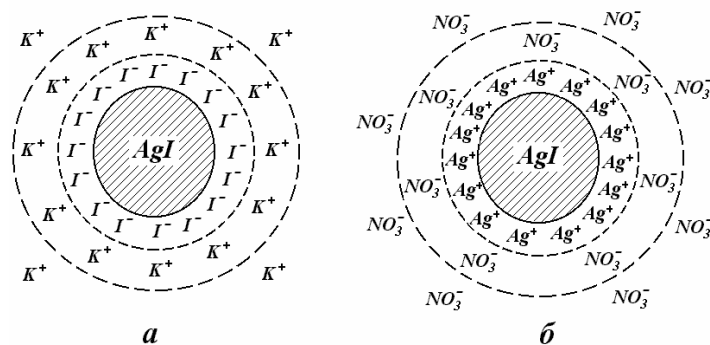


Рис. 7 – Схема будови колоїдної міцели золю йодиду срібла

а) при надлишку KI ; б) при надлишку $AgNO_3$

Емульсії – це гетерогенні системи, що характеризуються межею розподілу рідина-рідина. Обидві рідини, що утворюють емульсію, мають бути нерозчинні або малорозчинні одна в одній і в системі має бути стабілізатор, який в цьому випадку називають емульгатором (розчинні ПАР і ВМС або нерозчинні порошкоподібні речовини, додавання яких до емульсій робить їх стійкими).

Емульсії поділяють на прямі і зворотні (обернені), тобто на емульсії типу „масло у воді (м/в) і „вода в маслі” (в/м). Іноді їх називають емульсіями „першого роду” і „другого роду”. Оберненням фаз емульсії називають перехід емульсії прямого типу в емульсію оберненого типу і навпаки: (м/в \rightarrow в/м).

Обернення фаз емульсій можна викликати, введенням іншого емульгатора, або зміною хімічної природи вже існуючого. Наприклад, якщо пряма емульсія, стабілізована олеатом натрію ($C_{17}H_{33}COONa$), руйнується, а потім переходить у емульсію оберненого типу під час добавки розчину $CaCl_2$ за схемою:

$2C_{17}H_{33}COONa + CaCl_2 \rightarrow$ розшарування емульсії $\rightarrow (C_{17}H_{33}COO)_2Ca + 2NaCl$ Типовий емульгатор для емульсії прямого типу ($C_{17}H_{33}COONa$) перетворюється в емульгатор для емульсій оберненого типу ($(C_{17}H_{33}COO)_2Ca$).

Для визначення типу емульсії існує ряд спеціальних прийомів. Один з них – підфарбування органічної фази малорозчинним барвником, зовсім нерозчинним у воді. До таких барвників відноситься судан III, що має червоний колір. Розгляда-

ючи під мікроскопом краплю рідини, можна в разі прямої емульсії побачити забарвлені крапельки органічної фази на безбарвному водному фоні (пряма емульсія типу м/в); у разі оберненої емульсії (типу в/м) картина буде протилежна. Іноді застосовують барвники, що практично не розчинюються у масляній фазі, але розчинні у воді (наприклад, кристалвіолет, метиленовий синій, метилоранж та ін.).

Мета роботи: Ознайомлення з методами одержання дисперсних систем і дослідження деяких їхніх властивостей.

Експериментальна частина

Порядок виконання роботи

Одержання дисперсних систем методом хімічної конденсації.

Реакція гідролізу

1. Золь гідроксиду Феруму (III).

Реакції обміну

2. Золь йодиду Аргентуму.

3. Золь гексацианоферату Купруму II.

4. Золь берлінської лазурі.

Окисно-відновна реакція

5. Золь діоксиду Мангану IV.

Одержання дисперсних систем методом заміни розчинника

6. Золь сірки.

7. Визначення знака заряду колоїдних частинок методом капілярного аналізу.

8. Одержання емульсії толуолу у воді.

9. Обернення емульсії. Визначення типу емульсії.

Одержання дисперсних систем методом хімічної конденсації

Реакція гідролізу

1. Золь гідроксиду Феруму (III). До 100мл киплячої дистильованої води додають кілька крапель насиченого розчину FeCl_3 . При цьому енергійно відбува-

ється гідроліз іонів тривалентного заліза й утворюються молекули гідроксиду Феруму (III), що конденсуються в колоїдні частинки. Виникає золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вишнево-червоного кольору. Знак заряду колоїдних частинок визначають методом капілярного аналізу.

Реакція обміну

2. Золь йодиду Аргентуму. 3 мл 0,1 М розчину KI розбавляють дистильованою водою до 10 мл. 5 мл 0,2 М розчину AgNO_3 в іншій колбі розбавляють до 40 мл. Повільно краплями додають до розчину AgNO_3 і спостерігають утворення золю йодистого срібла.

3. Золь гексацианоферату Купруму II. Приблизно 10-12 крапель 20%-вого розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ розбавляють до 100 мл дистильованою водою і додають 3-5 крапель розчину CuSO_4 при збовтуванні. Утворюється червоно-бурий золь $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

4. Золь берлінської лазурі. 10-12 крапель 20%-вого розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ розбавляють водою до 100 мл. До розбавленого розчину додають при збовтуванні краплю насиченого розчину FeCl_3 . Утворюється синій прозорий золь берлінської лазурі. Знак заряду колоїдних частинок визначають методом капілярного аналізу.

Окисно-відновна реакція

5. Золь діоксиду Мангану IV. До 50 мл 0,15%-вого розчину KMnO_4 краплями додають 1,5–2 мл 1% розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; спостерігають зміну забарвлення розчину.

Одержання дисперсних систем методом заміни розчинника

6. Золь сірки. Спиртовий 5%-вий розчин сірки повільно, краплями, вливають у воду, доки не з'явиться блакитна імла золю (опалесценція). При цьому звертають увагу на забарвлення в проходячому й відбитому світлі.

7. Визначення знака заряду колоїдних частинок методом капілярного аналізу. Для кожного з одержаних золів необхідно визначити знак заряду колоїдних частинок. Для цього використовують метод капілярного аналізу, в основі яко-

го лежить залежність адсорбції золю від знака заряду поверхні адсорбенту. В якості адсорбенту використаємо фільтрувальний папір. При зануренні у воду целюлозні стінки капілярів паперу заряджаються негативно, вода підіймається по капілярам паперу. Якщо у воді знаходяться заряджені частинки, їх переміщення вгору разом з водою можливе, якщо вони не притягуються до стінок капілярів, тобто заряджені негативно. Якщо частинки заряджені позитивно, вони не переміщуються разом з водою, тому що адсорбуються на стінках капілярів. Таким чином, за рівнем підняття частинок золів порівняно з водою можна визначити знак заряду частинок.

Піпеткою наносять краплю золю на фільтрувальний папір і спостерігають за її поведінкою. Якщо забарвлена пляма переміщується разом з водою, колоїдні частинки мають негативний заряд. Якщо пляма залишається на місці, а розпливається тільки вода, колоїдні частинки заряджені позитивно.

Для усіх золів записати будову міцели.

8. Одержання емульсії толуолу у воді. В дві пробірки об'ємом 10-15 мл наливають 1/3 об'єму води, додають по 2 мл толуолу, забарвлених барвником судан III (він не розчиняється у воді). В одну з пробірок додають 2 мл 2%-вого водного розчину олеату натрію, а в іншу – таку ж кількість води. Пробірки закривають пробками й енергійно збовтують, доки не одержують однорідної емульсії, після цього залишають на деякий час у штативі. Слідкують за швидкістю розшарування. Встановлюють тип емульсії – масло у воді (м/в) або вода в маслі (в/м). Для чого краплю забарвленої емульсії капають на предметне скло мікроскопа й визначають, що є забарвленим: крапельки емульсії чи довколишня рідина.

9. Обернення емульсії. Визначення типу емульсії. До 2-3мл емульсії з додатком емульгатора (олеату_натрію) додають краплями 0,01 М розчин CaCl_2 або MgCl_2 , збовтують і знову визначають тип емульсії. Для чого розглядають краплю емульсії під мікроскопом.

Контрольні запитання

1. Назвіть дві основні ознаки колоїдного стану речовини.
2. Що називається дисперсною фазою і дисперсійним середовищем.
3. Які способи класифікації дисперсних систем вам відомі?
4. Як відрізнити колоїдний розчин від істинного (молекулярного або іонного)?
5. Що таке ефект Тіндалля?
6. Які способи одержання дисперсних систем вам відомі?
7. Які основні типи хімічних реакцій застосовують при конденсаційному одержанні золів.
8. Які умови сприяють отриманню гідрозолів способом хімічної конденсації?
9. Зобразіть будову міцели золю, який був отриманий реакцією обміну.
10. Як за допомогою капілярного аналізу визначити знак заряду гранули ?
11. Що називають емульсією? Які емульсії є прямими, а які зворотними?
12. Як можна визначити тип емульсії?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9

МОЛЕКУЛЯРНА АДСОРБЦІЯ З РОЗЧИНІВ.

АДСОРБЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ НА ВУГЛІЛІ

Адсорбція на межі розподілу тверде тіло – рідина дуже поширена в різних галузях виробництва. Майже всі процеси очистки питних і стічних вод, проблеми створення зворотного водопостачання, а також очистка й поліпшення якості харчових продуктів пов'язані безпосередньо з процесами адсорбції розчинних речовин поверхнею твердого тіла.

Адсорбція – це самочинний процес перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром і об'ємною фазою. Це процес концентрування або накопичення газуватої чи розчиненої речовини на межі розподілу фаз. Газ або розчинена

речовина називається адсорбтивом, або адсорбатом, а рідина чи тверде тіло, що адсорбує їх, – адсорбентом. Кількісно адсорбція може бути визначена за допомогою таких величин:

1) адсорбція „ a ” – це кількість адсорбату в об’ємі адсорбційного шару, віднесена до одиниці маси адсорбенту, (моль/г);

2) адсорбція „ α ” – це кількість адсорбованої речовини на одиниці поверхні адсорбенту, (моль/м²);

3) адсорбція Гіббса “ Γ ” – це надлишок кількості молів адсорбату в об’ємі поверхневого шару площею 1м² порівняно з кількістю його молів у тому самому об’ємі за умов, що біля міжфазної межі не відбувалося зміни концентрації (моль/м²).

Так як поверхня твердого адсорбенту пориста й величина площі поверхні, як правило, не відома, адсорбцію на твердих адсорбентах зазвичай відносять не до одиниці площі, а до одиниці маси адсорбенту (моль/г).

Відповідно до II закону термодинаміки компонент буде адсорбуватися на межі фаз, якщо результатом адсорбції буде зменшення вільної поверхневої енергії Гіббса ($G_s = \sigma \cdot s$), тобто, якщо буде зменшуватися поверхневий натяг.

Кількісна залежність між величиною адсорбції Γ , концентрації розчину C і зменшенням поверхневого натягу виражається рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}.$$

Величину $\frac{d\sigma}{dc}$ називають поверхневою активністю речовини, що адсорбується, яка характеризує здатність цієї речовини до адсорбції. Це рівняння використовують при вивченні адсорбції на межі рідина-газ і рідина-рідина, тому що в цих випадках поверхневий натяг можна визначити експериментально.

Графічна залежність величини адсорбції від рівноважної концентрації при сталій температурі називають ізотермою адсорбції (рис. 8).

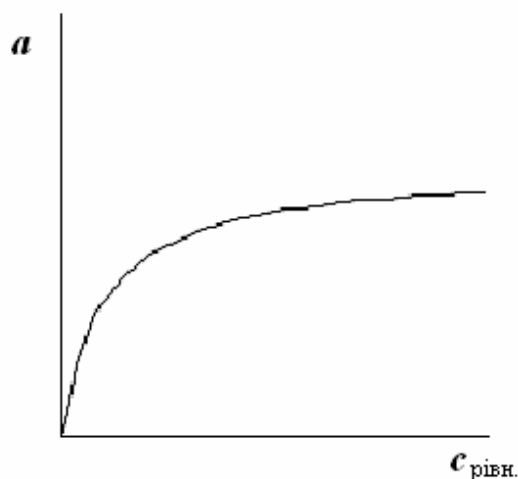


Рис. 8 – Ізотерма моношарової адсорбції

Адсорбційна рівновага в системі твердий адсорбент – розчин можна охарактеризувати за допомогою емпіричного рівняння Фрейндліха

$$a = \frac{x}{m} = kc^{1/n},$$

де a – величина адсорбції (моль/г);

x - кількість адсорбованої речовини (моль);

m – маса адсорбента (г);

c – рівноважна концентрація речовини в розчині (моль/л);

k і n – сталі величини.

З метою знаходження констант рівняння Фрейндліха (k і n), його приводять до вигляду прямої логарифмуванням:

$$\lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg c.$$

Графік, побудований в координатах $\lg a = f(\lg c)$, є прямою лінією, яка відтиснає на ординаті відрізок $\lg k$, а тангенс кута нахилу прямої дає величині $\frac{1}{n}$ (Рис. 9).

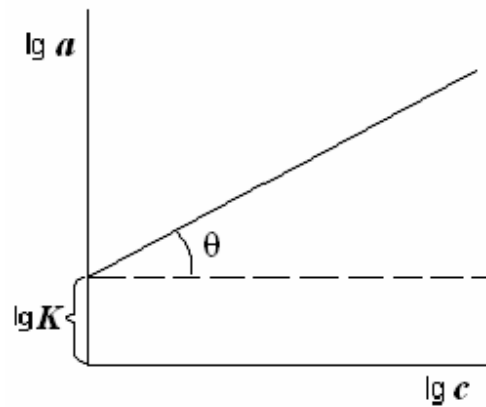


Рис. 9 – Ізотерма адсорбції Фрейндліха в лінійних координатах

Залежність адсорбції від концентрації (в тому числі й для твердої поверхні розділу) в широкій області концентрацій можна виразити за допомогою рівняння Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc},$$

де a_{∞} – графічна адсорбція (величина адсорбції при повному насиченні моношару);

K – константа адсорбційної рівноваги.

Для графічного визначення сталих a_{∞} і K рівняння приводять до вигляду прямої:

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_{\infty}K} + \frac{1}{a_{\infty}}c.$$

Графік будують у координатах $\frac{c}{a} = f(c)$ (Рис. 10).

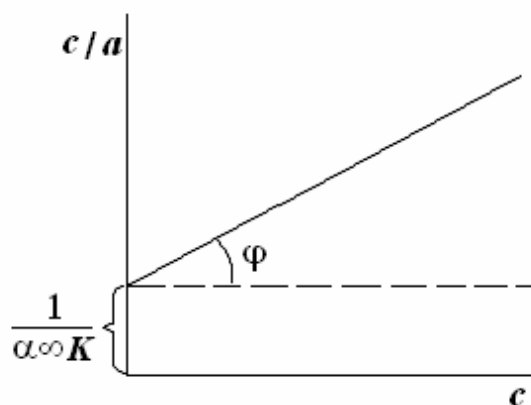


Рис. 10 – Ізотерна адсорбції Ленгмюра в лінійних координатах

Відрізок, який пряма відтинає на осі ординат, дорівнює: $\frac{1}{a_{\infty} K}$, $\text{tg} \varphi = \frac{1}{a_{\infty}}$.

Якщо таким чином розрахувати з експериментальних даних величину a_{∞} , то можна визначити питому поверхню адсорбенту, згідно з рівнянням:

$$S_n = a_{\infty} N_A S_0,$$

де S_n – питома поверхня адсорбента ($\text{м}^2/\text{г}$);

a_{∞} – гранична адсорбція (моль/г);

N_A – число Авогадро ($6.02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$);

S_0 – площа поперечного перетину молекули адсорбтиву (м^2).

Для більшості карбонових кислот $S_0 = 25 \cdot 10^{-20} \text{м}^2$.

Мета роботи: Визначити адсорбцію оцтової кислоти на вугіллі в розчинах різних концентрацій. Побудувати ізотеру адсорбції. Графічним методом визначити сталі величини рівнянь Фрейндліха й Ленгмюра і розрахувати питому поверхню адсорбента.

Експериментальна частина

Порядок виконання роботи

1. Приготування розчинів оцтової кислоти й наважок вугілля.
2. Титрування вихідних розчинів.

3. Проведення адсорбції.
4. Фільтрування розчинів.
5. Визначення концентрації розчинів після адсорбції.
6. Розрахунки, побудова графіків.

На технічних терезах беруть 5 наважок адсорбента (активованого вугілля) по 2г. З вихідного розчину ПАР (розчин оцтової кислоти) концентрацією 0.5 моль/л методом розведення в 2,4,8, 16 раз готують 4 розчина в мірних колбах на 100 мл. Усього робочих розчинів п'ять: 1-0.50 моль/л; 2 – 0.25 моль/л; 3 – 0.125 моль/л; 4 – 0.0625 моль/л; 5 – 0.03125 моль/л.

За допомогою піпетки відбирають по 50 мл кожного розчину і вносять відібрані проби до пронумерованих сухих конічних колб. У кожний конус додають по 2 г активованого вугілля. Колби закривають корками і збовтують протягом 30 хвилин.

Другу частину вихідного розчину (50 мл) використовують для титрування з метою визначення точної концентрації. Титрування проводять розчином лугу з концентрацією 0.1 і 0.01 моль/л. Титрують у присутності фенолфталеїну. Через 30 хвилин розчини фільтрують (перші порції фільтрату відкидають) крізь паперовий фільтр. Концентрацію одержаних після адсорбції розчинів визначають титруванням лугом. Титрування кожного розчину проводять 3 рази і беруть середнє значення об'єму лугу.

Одержані дані заносять до табл. 12.

Таблиця 12

Номер колби	Об'єм розчину NaOH, який використали на титрування 10 мл кислоти		Концентрація кислоти, моль/л		Адсорб-ція кислоти a , ммоль/г	Igc	Iga	c/a
	до адсорбції	після адсорбції	c_0 до адс-ції	c після адс-ції				

Кількість адсорбованої кислоти розраховують за формулою

$$a = \frac{c_0 - c}{m} \cdot V,$$

де a – величина адсорбції, ммоль/г;

c_0 - вихідна концентрація розчину кислоти (до адсорбції), моль/л;

c - рівноважна концентрація розчину кислоти (після адсорбції), моль/л;

V – об'єм розчину кислоти, мл;

m – маса адсорбента, г.

За одержаними даними будують графіки залежності $a = f(c)$, $\lg(a) = f(\lg c)$ і визначають сталі рівняння Фрейндліха. Величину граничної адсорбції a_∞ визначають за допомогою графіка залежності $c/a = f(c)$ і розраховують значення питомої поверхні адсорбенту $S_{\text{пит}} = a_\infty N_A S_0$

Так як a_∞ одержали в ммоль/г, то необхідно використовувати

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{26} \text{ ммоль}^{-1}.$$

Контрольні запитання

1. Що називають поверхневою енергією? Які значення приймає ця величина в дисперсних системах?
2. Що таке поверхнева активність?
3. Який процес називають адсорбцією і чому він відбувається самодовільно?
4. Які фактори впливають на величину адсорбції?
5. За допомогою яких рівнянь можна описати адсорбційну рівновагу? Проаналізуйте ці рівняння.
6. Як визначають сталі величини в рівняннях Фрейндліха й Ленгмюра?
7. Яку величину називають граничною адсорбцією?
8. Які параметри можна розрахувати, якщо відома a_∞ ?
9. Які вимоги пред'являють до адсорбентів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10

ІОНООБМІННА АДСОРБЦІЯ. ВИЗНАЧЕННЯ ОБМІННОЇ ЄМНОСТІ ІОНІТУ. ПОМ'ЯКШЕННЯ І ДЕМІНЕРАЛІЗАЦІЯ ВОДИ ЗА ДОПОМОГОЮ ІОННОГО ОБМІНУ

Цей вид адсорбції дуже поширений в природі, а також у різних галузях промисловості. Це очистка питної води, технічних вод промислового призначення, пом'якшення води, очистка харчових продуктів від радіонуклідів, іонів важких металів, інших шкідливих домішок і т.і.

Якщо на поверхні твердого тіла вже є адсорбовані іони або іони, що утворилися внаслідок часткової дисоціації поверхні, то в разі контакту цього сорбенту з електролітом завжди спостерігається обмінна адсорбція. Відбувається обмін іонів між подвійним електричним шаром (ПЕШ) і дисперсійним середовищем. Унаслідок такої адсорбції адсорбент віддає еквівалентну кількість своїх іонів того самого знака розчину електроліту. До обміну здатні тільки певні іони, тобто характерна вибірність адсорбції.

Речовини, які виявляють здатність до іонного обміну і використовуються для адсорбції іонів, одержали назву іонообмінників або іонітів. Вони мають структуру у вигляді каркаса, який „зшитий” ковалентними зв'язками. Каркас (матриця) має позитивний або негативний заряд, який скомпенсований протиіонами, що знаходяться в адсорбційному й дифузному шарах ПЕШ.

За знаком заряду іонів, якими обмінюються іоніти й розчини електролітів, їх класифікують на катіоніти, аніоніти й амфоліти (можуть обмінюватися залежно від умов, як катіонами, так і аніонами).

Широке розповсюдження одержали синтетичні іоніти (іонообмінні смоли). Іонообмінні смоли – це тверді, нерозчинні, зшиті полімери, які обмежено набухають у розчинах електролітів і здатні до електролітичної дисоціації. Каркас іонообмінних смол являє собою тримірну сітку вуглеводневих ланцюгів, на які закріп-

лені іоногенні групи ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, N R_3^+ , $-\text{NH}_2$). Заряд, який несуть іоногенні групи урівноважується зарядом рухомих іонів протилежного знаку (протиіони).

Системи з фіксованими іонами й рухомими протиіонами називають обмінним комплексом.

Основними властивостями іонітів, які визначають їх якість як сорбентів, є: ємність, кислотно-основні властивості, селективність, набухання, хімічна стійкість, механічна міцність.

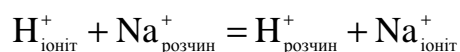
Під ємністю розуміють здатність іоніту обмінювати протиіони. Ємність визначається числом іоногенних груп у іоніті і тому теоретично є сталою величиною. Але на практиці ємність іоніту залежить від умов проведення адсорбції, а також від властивостей і розмірів адсорбованих іонів.

Розрізняють статичну обмінну ємність (*COE*), або її ще називають повною обмінною ємністю (*ПOE*) і динамічну обмінну ємність (*ДOE*), або робочу обмінну ємність (*РOE*).

Статична обмінна ємність (*COE*) – повна ємність, яка характеризується загальним числом іоногенних груп у міліеквівалентах на одиницю маси сухої сировини, або на одиницю об'єму набухлого іоніту.

Динамічна обмінна ємність (*ДOE*), або робоча обмінна ємність, стосується тільки тієї частини іоногенних груп, яку використовують у технологічних умовах, наприклад, у іонообмінній колонці під час відносного руху іоніту й розчину. Вона залежить від швидкості руху, розмірів колонки та інших факторів і завжди менша за статичну обмінну ємність.

Усі методи визначення *COE* зводяться до насичення іоніту яким-небудь іоном, потім витіснення його іншим іоном і аналізом першого в розчині. Наприклад, катіоніт зручно перевести в H^+ – форму (такий катіоніт здатний до обміну рухомих іонів H^+ , які знаходяться у матриці, на катіони розчину), а потім промити його розчином хлориду натрію. При цьому відбудеться обмін:



Отриманий кислий розчин титрують розчином лугу. Ємність, у цьому випадку, дорівнює відношенню кількості кислоти в розчині до маси іоніту.

Мета роботи: визначення статичної ємності катіоніту, знесолення води із застосуванням іонітів і контроль методом електропровідності, пом'якшення води з подальшим визначенням загальної твердості.

Експериментальна частина

Порядок виконання роботи

1. Визначення статичної обмінної ємності (COE) іоніта КУ-2.

У процесі контакту сульфокатіоніта в H^+ – формі з розчином NaCl перебігає реакція обміну іонів Гідрогену на іони Натрію:



де R – каркас іоніта;

$-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ – іоногенна група;

H^+ – рухливий іон, здатний до іонного обміну.

Якщо витіснені іони гідрогену залишаються в розчині, встановлюється рухлива рівновага. Якщо їх зв'язувати за допомогою додавання лугу, рівновагу буде зміщено і можна буде досягнути повного витіснення іонів Гідрогену, тобто визначити COE, яку виражають у мілімолях еквівалентів на 1 г сухого іоніту (ммоль/г).

На аналітичних терезах беруть дві наважки висушеного до постійної маси катіоніту по 0,4 – 0,6 г. Наважки поміщають у сухі колби і додають по 20 мл 10%-вого розчину NaCl. Розчини збовтують і титрують сильну кислоту, яка виділилася, розчином NaOH концентрації 0,1 моль/л у присутності метилоранжу до переходу рожевого забарвлення в жовтогаряче. Розчин витримують 5-10 хвилин і, якщо він знову став рожевим, унаслідок виділення нових іонів H^+ , дотитровують лугом. Статичну (або повну) обмінну ємність розраховують за формулою

$$COE = \frac{c_{\text{лугу}} \cdot V_{\text{лугу}}}{m} \text{ (ммоль/Г)},$$

де $c_{\text{лугу}}$ – концентрація розчину лугу (моль/л);

$V_{\text{лугу}}$ – об'єм розчину лугу (мл);

m – маса іоніта (г).

2. Знесолення води

100 мл досліджуваної води пропускають послідовно через дві колонки заповнені іонітами. Спочатку через колонку заповнену катіонітом у H^+ – формі, а потім цей фільтрат – через колонку заповнену аніонітом в OH^- – формі.

Фільтрат збирають у ретельно вимиті сухі колби. Вимірюють питому електропровідність вихідної і знесоленої води.

Результати заносять до табл. 13.

Таблиця 13

Зразок	електропровідність
вихідна вода	
знесолена вода	
дистильована вода	

3. Пом'якшення води

100 мл досліджуваної води пропускають через колонку з катіонітом у Na^+ -формі. Фільтрат збирають і визначають твердість вихідної і пом'якшеної води комплексометричним методом. Порівнюють одержані результати.

Для визначення твердості до проби води об'ємом 50 мл додають 5 мл аміачного буферного розчину (аналізуємий розчин повинен мати $pH=10$), індикатор еріохром чорний Т і титрують розчином трилону Б (0,1 моль/л – вихідну воду і 0,01 моль/л – пом'якшену) до переходу винно-червоного кольору в синій. Титрування повторюють три рази. Загальну твердість $T_{\text{заг}}$ розраховують за формулою

$$T_{\text{заг.}} = \frac{c_{\text{T}} \cdot V_{\text{T}}}{V} \cdot 1000 \text{ (ммоль/л)},$$

де c_{T} – концентрація розчину трилону Б (моль/л);

V_{T} – об'єм розчину трилону Б (мл);

V – об'єм води (мл).

Контрольні запитання

1. Який процес називають іонообмінною адсорбцією?
2. Що називають іонітами?
3. Як їх класифікують?
4. Як одержують іоніти?
5. Які властивості використовують для характеристики іонітів у якості сорбентів?
6. Що називають обмінною ємністю іоніта? Від чого вона залежить?
7. Як визначають $CO\epsilon$?
8. Схематично напишіть реакції, які відбуваються в процесі знесолення і пом'якшення води із використанням іонітів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 11

КОАГУЛЯЦІЯ ЗОЛІВ

Дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем за характером взаємодії фаз поділяють на ліофільні й ліофобні. Ліофільні дисперсні системи утворюються самодовільно; для них зміна енергії Гіббса утворення негативна ($\Delta G < 0$), і вони є термодинамічно стійкими. Ліофобні дисперсні системи самодовільно не утворюються, для них $\Delta G > 0$, і вони є термодинамічно нестійкими.

Усі високодисперсні системи мають величезну питому площу поверхні розділу фаз і, таким чином, значну надлишкову поверхневу енергію ($G_s = \sigma \cdot S$). Однак, у ліофільних колоїдних системах велике значення питомої поверхні компенсується

ся взаємодією з розчинником, який добре сольовує поверхню частинок дисперсної фази. Звідси й назва „ліофільний”:

ліо- (λύω) грецькою – середовище, розчинник, а філео- (φιλέω) – любити. Міжфазний натяг на межі дисперсної фази й дисперсійного середовища в таких системах дуже низький – до $0,1 \text{ мДж/м}^2$ і навіть нижчий. У разі ж ліофобних колоїдних систем (фобос (φοβος) – боятися, ненавидіти) сольватація поверхні частинок розчинником слабка і не може компенсувати надлишкову поверхневу енергію. Тому частинки дисперсної фази можуть злипатися одна з одною в більш великі агрегати. Цей процес називають коагуляцією. При цьому питома площа поверхні, а разом з нею і надмірна вільна поверхнева енергія знижуються ($G_s = \sigma S$). До гідрофобних дисперсних систем відносять піни, емульсії типу „масло у воді”, латекс, суспензії, гідрозолі. Останні вважаються „істинно-колоїдними” об’єктами, оскільки їх частинки мають дуже малі розміри ($\approx 1 - 100 \text{ нм}$ або $10^{-9} - 10^{-7} \text{ м}$) і є невидимими в звичайні оптичні мікроскопи, вони проходять крізь звичайні фільтри.

Типовими прикладами гідрофобних колоїдів є золі металів, сульфідів, галогенідів, а також золі неметалів: Au, Ag, ZnS, As₂S₃, SiO₂, TiO₂, Al(OH)₃, Fe(OH)₃, S, Se та ін.

Сам факт термодинамічної нестійкості не дозволяє зробити висновок про швидкість руйнування дисперсної системи. Практика показує, що гідрозолі можуть бути стійкими впродовж великого часу.

Розрізняють два основних типи стійкості колоїдних систем; а) кінетичну (седиментаційну) – стійкість до осідання або сплиття; б) агрегативну – стійкість до злипання частинок колоїдної системи в більш великі агрегати.

Втрата агрегативної стійкості золів відбувається головним чином за рахунок коагуляції, яку можуть викликати нагрів, охолодження, електромагнітне опромінення, перемішування, ультразвук, електричний струм, концентрування або розбавлення розчинів. Особливо сильний вплив виявляють електроліти.

Коагуляцію золю викликають усі сильні електроліти, але лише при досягненні певної мінімальної концентрації коагулянту (або коагулятора), яка називається порогом коагуляції. Причому, до досягнення цієї концентрації коагуляція не спостерігається зовсім, а по досягненні порога носить „обвальний” характер, приводячи в більшості випадків до швидкого й повного руйнування колоїдної системи.

Поріг коагуляції γ прийнято виражати в мілімолях електроліту на 1 л скоагульованого золю (ммоль/л). Величину, що за своїм значенням зворотна до порогу коагуляції ($1/\gamma$) називають коагулюючою дією.

Ознаками коагуляції є помутніння розчину, випадіння осаду, зміна забарвлення (наприклад, коагуляція з перетворенням червоного гідрозолю золота в синій золь).

Правила коагуляції.

1. Коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається лише під час досягнення певної концентрації; мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція, називається порогом коагуляції (γ), його виражають у ммоль/л або у моль/л.
2. Коагулююча дія властива тому іону електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки (гранули), причому його коагулююча дія тим сильніше, чим вищий його заряд; ця закономірність називається правилом Шульце-Гарді (правило значності).
3. У ряду органічних іонів коагулююча дія (γ^1) зростає з підвищенням адсорбційної здатності.
4. У ряду неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча дія тим більша, чим більший радіус іона (іони з більшими радіусами слабкіше гідратовані).

$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ зростання коагулюючої дії.

Стійкість колоїдних систем до додавання електролітів забезпечується за допомогою стабілізаторів: добавок ПАР різних типів, у тому числі ВМС, і особливо – білків. Адсорбуючись на поверхні частинок твердої фази, стабілізатор утворює оболонку, що захищає частинки золю. Додавання захисної ВМС (наприклад, желатину) до коагулюючого золю може викликати зупинку процесу коагуляції.

Мета роботи: визначення залежності порога коагуляції від заряду іона-коагулятора й вивчення захисної дії стабілізатора.

Експериментальна частина

Порядок виконання роботи

1. Отримати золь гідроксиду Феруму(III).
2. Визначити пороги коагуляції золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ електролітами.
3. Провести взаємну коагуляцію золів.
4. Визначити захисну дію високомолекулярних сполук (желатину) при коагуляції золю.

1. Визначення порога коагуляції золю гідроксиду Феруму (III).

Поріг коагуляції визначають при додаванні до золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ розчинів солей $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Na_2SO_4 , NaCl з концентрацією електроліту 0,001 моль/л, 0,01 моль/л, 4 моль/л відповідно. В пробірки наливають по 5 мл золю. Одну з них залишають як контрольну. До інших пробірок з відповідних бюреток додають краплями розчини солей, доки не з'явиться легке скаламутнення. Після додавання кожних двох крапель пробірку збовтують. Відмічають кількість електроліту, яка спричинила скаламутнення розчину.

Поріг коагуляції розраховують за пороговим об'ємом електроліту (його об'єм, який затрачено на коагуляцію) (ммоль/л):

$$c_{\text{к}} = \frac{c_{\text{ел.}} \cdot V_{\text{ел.}}}{V_{\text{з.}} + V_{\text{ел.}}},$$

де $c_{\text{ел}}$ - концентрація введеного електроліту, моль/л;

$V_{\text{ел.}}$ - мінімальний об'єм електроліту, який спричинив коагуляцію, мл;

V_3 – об'єм золю, мл.

Також розраховують відношення порогів коагуляції при додаванні заданих електролітів. Указати, які іони використаних електролітів є коагулюючими, і що є причиною різних величин порогів коагуляції.

2. Взаємна коагуляція золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Змішують приготовлені золі берлінської лазурі й гідроксиду заліза (III) в співвідношеннях, указаних у табл. 14.

Таблиця 14

Золі	Пробірки							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Fe}(\text{OH})_3$, мл	4,5	4	3,5	3	2,5	1,5	1	0,5
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.	0,5	1	1,5	2	2,5	3,5	4	4,5
Ефект, який Ви спостерігали „+” або „-”				-				

Суміші золей залишають у штативі протягом 30-40 хв. Потім відмічають, які зміни відбулися в кожній пробірці: повна коагуляція, “+” часткова коагуляція, коагуляції немає “-”. Там, де залишилися некоагульовані частинки, визначають знак їхнього заряду. Для чого краплю золю наносять на фільтрувальний папір. При змочуванні водою волокна клітковини набувають негативного заряду. Якщо частинки золю заряджені позитивно, вони затримуються біля стінок капілярів, тому в центрі краплі утворюється забарвлене коло, а вода розтікається по периферії краплі. Якщо частинки золю заряджені негативно, вони рухаються разом з водою і утворюють забарвлене коло.

3. Визначення захисної дії ВМС (желатина) при коагуляції золю.

У дві пробірки наливають по 5 мл свіже виготовленого золю і 4 мл води. Потім у одну з пробірок додають 0,5 мл 0,25% розчину желатину, а в іншу – 0,5 мл води.

Після перемішування в кожну пробірку додають з бюретки краплями 10%-вий розчин NaCl , доки не з'явиться слабке скаламутнення. Визначають і порівнюють порогові коагуляції золю без желатину і з желатином.

Контрольні запитання

1. Які дисперсні системи називають ліофільними, а які – ліофобними?
2. Назвіть основні види стійкості дисперсних систем і дайте їх характеристику.
3. Який процес називають коагуляцією?
4. Що викликає коагуляцію і які її ознаки?
5. Що таке поріг коагуляції?
6. Сформулюйте правила коагуляції.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 12

ПРОЯСНЕННЯ ВОДИ КОАГУЛЮВАННЯМ

Природні води – складні багатоконпонентні системи, які містять солі (переважно у вигляді іонів, молекул і комплексів), органічні речовини (в молекулярних сполуках і колоїдному стані, гази, дисперговані домішки).

У завислому стані в природних водах містяться глинисті, піщані, гіпсові й вапняні частинки; в колоїдному – речовини органічного походження, силікатна кислота, алюмосилікати фульвокислоти, гумати; в істинно розчиненому стані – в основному мінеральні солі, які поставляють у воду іони. Наявність домішок у воді надає їй таких властивостей як каламутність і кольоровість. Каламутність води зумовлена присутністю в ній дрібнодисперсних і колоїдних речовин неорганічного і органічного походження. Причиною каламутності поверхневих вод є, насамперед, мули, силікатна кислота, гідроксиди заліза й алюмінію, органічні колоїди і різноманітні організми й планктон. У ґрунтових водах каламутність зумовлена в основному наявністю в них нерозчинних мінеральних речовин. Кольоровість природних вод зумовлена головним чином присутністю в них гумусових речовин і сполук заліза (III), а також мікроорганізмів, часток мулу.

Обробка води з метою видалення колоїдних і грубодисперсних домішок називається проясненням. Знебарвлення води полягає в зниженні концентрації забарвлених сполук.

Прояснення води здійснюється коагулюванням. Процес коагуляції (злипання частинок колоїдів при їхньому зіткненні в процесі теплового руху) дозволяє видалити з води завислі речовини, зменшити кольоровість води до необхідного рівня, зменшити концентрацію органічних забруднень. При коагулюванні видаляються іони важких металів, синтетичні поверхнево-активні речовини, феноли, аміни та ін.

Коагуляція, як метод прояснення води, полягає в обробці води хімічними реагентами – коагулянтами. До коагулянтів належать солі полівалентних металів сильних кислот (переважно сульфати й хлориди алюмінію і феруму):

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – сульфат алюмінію

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – сульфат заліза (II) (залізний купорос)

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – хлорид заліза (III)

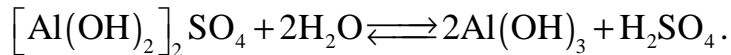
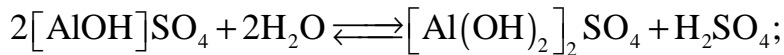
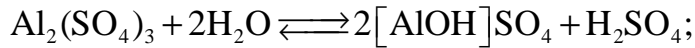
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – сульфат заліза (III)

Оскільки коагулянтами є солі сильних кислот і слабких основ, при введенні у воду вони гідролізуються.

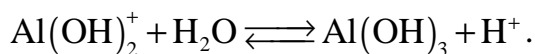
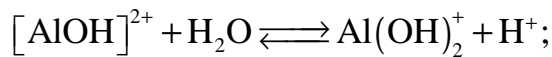
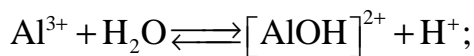
Коагуляція домішок у процесі прояснення води – складний фізико-хімічний процес, який складається з трьох стадій:

- 1) гідроліз коагулянта, який сприяє утворенню колоїдного розчину гідроксида метала;
- 2) коагуляція золя коагулянта, що сприяє виникненню умов для взаємодії з колоїдними й грубо дисперсними домішками води;
- 3) процес утворення пластівців, який завершується седиментацією.

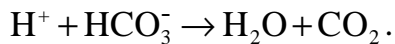
У процесі обробки води необхідно підтримувати оптимальні умови для кожної стадії процесу. Розглянемо гідроліз алюмінію, що проходить за трьома стадіями:



Або в іонному вигляді:

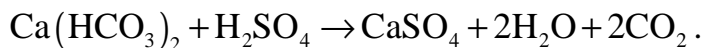


Процес гідролізу оборотний, тому накопичення в розчині іонів H^+ гальмує його. Щоб забезпечити повноту протікання гідролізу(пряма реакція) необхідно зв'язувати іони гідрогену H^+ у малодисоційовану сполуку. Таку функцію виконують гідрокарбонат-іони HCO_3^- , які завжди присутні в природних водах:

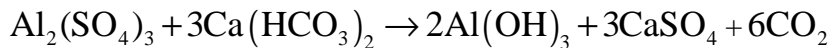
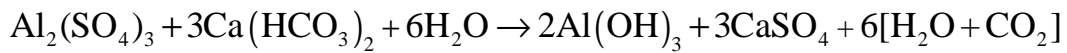


Звідси видно, що неодмінною умовою нормального перебігу процесу коагуляції є наявність у воді певної лужності (лужного резерву), яка забезпечується в природних водах іонами HCO_3^- (гідрокарбонатами кальцію і магнію).

Гідрокарбонат кальцію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ перетворює кислоту (H_2SO_4 або HCl), що утворюється під час гідролізу коагулянту, в малодисоційовану карбонатну кислоту:



Таким чином сумарне рівняння гідролізу сульфату алюмінію в **природній воді** (в присутності гідрокарбонатів) має вигляд:



Для того, щоб процес коагуляції відбувався ефективно, вміст HCO_3^- -іонів повинен бути як мінімум еквівалентним кількості сульфату алюмінію, який додають до води. В іншому випадку гідроксид алюмінію не утворює колоїдного розчину, коагуляція не відбувається. Для ефективного перебігу реакції потрібен деякий надлишок лужності. Природна лужність води більшості водойм достатня для забезпечення коагуляції навіть високими дозами коагулянту.

На процес коагуляції впливає не тільки лужність, але й рН (оптимальне значення 5,5 – 6,5), температура, інтенсивність перемішування, кількість грубої зависі, гумінових речовин тощо. Тому визначення оптимальної дози коагулянту за допомогою теоретичних розрахунків недостатньо.

Кількість коагулянту, введеного в певний об'єм води називається дозою коагулянту. Її виражають у мг/л, ммоль-екв/л або г/см³, моль-екв/м³.

Оптимальна доза коагулянту (D_k) – мінімально можлива в даних умовах доза, що відповідає найкращому проясненню або знебарвленню води. Це така доза, при якій якість очищеної води практично не залежить від кількості введеного реагенту, а контрольовані показники (каламутність, кольоровість) відповідають вимогам Стандарту. Оптимальну дозу коагулянту визначають пробним коагулюванням води. Крім виявлення необхідної дози коагулянту досліди з пробного коагулювання встановлюють швидкість утворення пластівців, кінетику випадіння осаду й кінетику ущільнення осаду. Ці дані необхідні для раціонального проектування споруд, в яких проводяться коагулювання і відстоювання. Орієнтовно оптимальну дозу коагулянту можна розрахувати в залежності від каламутності й кольоровості емпірично встановленими формулами. У разі каламутних вод:

$$D_k = 3,5\sqrt{K},$$

де D_k – доза коагулянту (безводного сульфату алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), мг/дм³;

K - каламутність води, мг/дм³.

Визначення каламутності здійснюють фотометричним методом.

Методика визначення вмісту завислих речовин

Для вимірів застосовують лабораторний фотоколориметр КФК-2. Визначення проводять у кюветі з робочою довжиною $l = 5$ см, при світлофільтрі з довжиною світлової хвилі $\lambda = 540$ нм (зелений). У світловий потік поміщають кювету з контрольною рідиною – дистильованою водою, поруч у кюветному відділенні встановлюють кювету з досліджуваною водою. Знімають відлік по шкалі колориметра, відповідний коефіцієнту пропускання досліджуваної води (T) у %, який пов'язаний з оптичною щільністю розчину D рівнянням:

$$D = -\lg T = \lg \frac{1}{T}.$$

Залежність оптичної щільності від концентрації, як відомо, має вигляд прямої (рис. 11).

Вміст завислих речовин (каламутність досліджуваної води K_d) визначають за градуовальним графіком. Для цього готують серію зразків води (не менше 5) з відомими концентраціями завислих речовин (стандартні суспензії формазину або каоліну), вимірюють коефіцієнт пропускання, будують градуовальну криву: по горизонтальній вісі відкладають величини концентрацій стандартних розчинів (ОКФ або мг/дм³), а по вертикальній – відповідні їм значення коефіцієнту пропускання (T , %) або оптичної щільності (D). Градуовальна крива повинна охоплювати область можливих змін концентрацій завислих речовин у досліджуваній воді (рис. 11).

Потім, вимірюючи на приладі коефіцієнт пропускання досліджуваної води (оптичну щільність), за допомогою градуовального графіка визначають її каламутність.

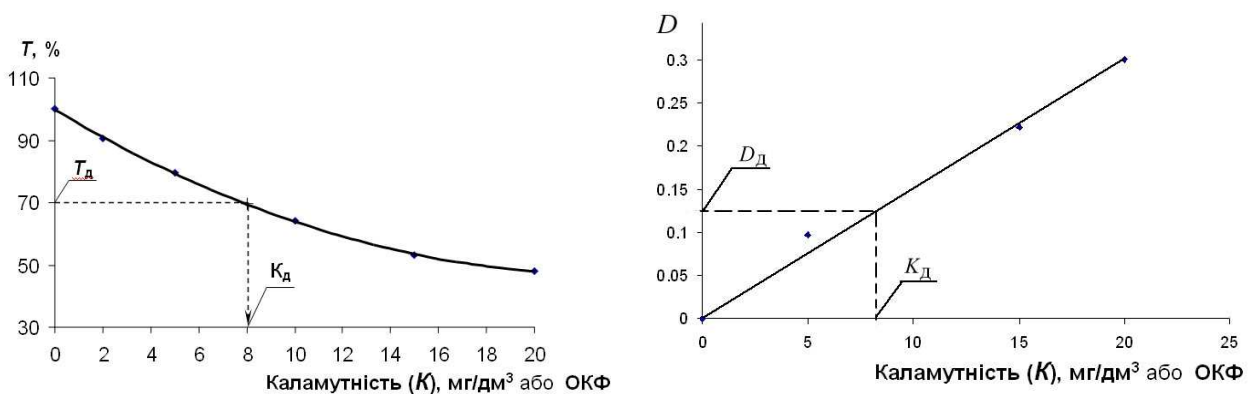


Рис. 11. Градувальний графік для визначення каламутності води

Перехід від мг/дм^3 до ОКФ (ОКФ – одиниці каламутності за формазином) відбувається виходячи із співвідношення: $1,5 \text{ мг/дм}^3$ каоліну відповідає 2,6 ОКФ, або 1 ОКФ відповідає $0,58 \text{ мг/дм}^3$.

Мета роботи: обробка води з метою видалення колоїдних та грубо дисперсних домішок. Визначення дози коагулянту.

Експериментальна частина

Реактиви й обладнання:

фотоколориметр КФК-2,
робоча стандартна суспензія,
1%-вий розчин $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,
циліндри об'ємом 1000мл,
градуйована піпетка.

Порядок виконання роботи

1. Визначають каламутність досліджуваної води за калібрувальним графіком. Для побудови калібрувального графіка готують стандартні суспензії: робочу стандартну суспензію ретельно перемішують, після чого вносять об'єми, зазначені у табл. 15 в мірні колби об'ємом 100 мл, розбавляють дистильованою водою до мітки і перемішують. Фотометрують суспензії й будують калібрувальний графік в координатах оптична щільність - величина каламутності. Шкала стандартних суспензій для визначення каламутності води (табл.15).

Таблиця 15

Робоча суспензія	Каламутність робочої суспензії	Очікувана каламутність води	Об'єм робочої суспензії, мл	Каламутність стандартних розчинів
Каолін	0,1 мг/мл	<20 мг/л	0–0,5–1–5–10–15–20	0–0,5–1–5–10–15–20 мг/л
Каолін	0,1 мг/мл	>20 мг/л	0–20–30–40–50	0–20–30–40–50 мг/л
Формазін	0,04 ОКФ/мл	<40 ОКФ/л	0–2,5–10–25–50–75–100	0–1–4–10–20–30–40 ОКФ/л
Формазін	0,4 ОКФ/мл	>40 ОКФ/л	0–10–15–20–25	0–40–60–80–100 ОКФ/л

2. Виходячи з визначеної каламутності розраховують дозу коагулянту:

$$D_k = 3,5\sqrt{K},$$

де D_k – доза коагулянту (безводного $Al_2(SO_4)_3$), мг/дм³;

K – каламутність води, мг/дм³.

Отриману кількість мг безводного $Al_2(SO_4)_3$ перераховують в об'єм 1%-вого розчину $Al_2(SO_4)_3$, який необхідно додати до 1 дм³ води:

$$\omega = \frac{m(X)}{m_{\text{розч.}}}; \quad \omega = 0,01; \quad m(X) = D_k; \quad m_{\text{розч.}} = \frac{m(X)}{\omega} = \frac{D_k}{\omega} = \frac{D_k}{0,01} \cdot 10^{-3} = 0,1 \cdot D_k \text{ (г)}.$$

$$V_{\text{розч.}} = \frac{m_{\text{розч.}}}{\rho_{\text{розч.}}}; \quad \rho_{\text{розч.}} = 1,009 \text{ г/см}^3, \quad V_{\text{розч.}} = \frac{0,1 \cdot D_k}{1,009} = 0,099 D_k \text{ (см}^3\text{)} - \text{об'єм 1\% - вого}$$

розчину $Al_2(SO_4)_3$, який необхідно додати до 1 дм³ води.

Таким чином, об'єм коагулянту V_k (см³) (1% – вого розчину $Al_2(SO_4)_3$), який необхідно додати до 1 дм³ води і доза коагулянту D_k (мг/дм³) пов'язані рівнянням:

$$V_k = 0,099 D_k \text{ (см}^3\text{)}.$$

3. У 5 пронумерованих циліндрів наливають по 1 (0,5) дм³ води, що підлягає проясненню, і додають у кожен відповідно

$(V_k - 1), (V_k - 0,5), (V_k), (V_k + 0,5), (V_k + 1)$ см³ 1%-вого розчину $Al_2(SO_4)_3$. Коагулянт вводять градуйованою піпеткою по можливості водночас у всі циліндри. Вміст всіх циліндрів (одночасно) змішують швидким обертанням палички протягом 15–20 секунд, потім протягом 3–5 хвилин пробу повільно перемішують тієї ж палич-

кою (30-40 оборотів в хвилину) і залишають для відстоювання, спостерігаючи за процесом утворення пластівців та їх осадженням. Через 30 хвилин після введення коагулянту визначають, у якому з циліндрів умови для коагуляції були оптимальними, де відбулося найкраще прояснення. Зіставляють експериментально знайдену дозу коагулянту з розрахованою теоретично.

Через 30 хвилин обережно зливають верхній шар води із циліндра у чистий посуд, ретельно перемішують і вимірюють каламутність. Отримані дані вносять до табл.16.

Таблиця 16

Номер циліндра	1	2	3	4	5
Об'єм розчину коагулянту, що вводиться у циліндр (V_K), см ³					
Доза коагулянту, яка відповідає введеному об'єму розчину, (D_K), мг/дм ³					
Каламутність води після обробки її коагулянтом, (K), мг / дм ³					

Контрольні запитання

1. Чим зумовлені каламутність і кольоровість води?
2. Що розуміють під терміном «прояснення води»?
3. Який метод використовують для прояснення води? В чому його суть?
4. Які речовини використовують як коагулянти для очистки технічної і питної води?
5. Які хімічні процеси відбуваються при введенні коагулянту в природну воду?
6. За яких умов процес коагулювання буде найефективнішим?

Рекомендовані джерела

1. Таубе П. Р. Химия воды и микробиология [Текст] / П. Р. Таубе, Л. Г. Баранова. – М.: Высш.шк., 1983. – 280 с.
2. Кульский Л. А. Химия воды: физико-химические процессы обработки природных и сточных вод [Текст]. Учебное пособие / Л. А. Кульский, Н. Ф. Накорчевская. – К.: Вища шк., Головное изд-во, 1983. – 240 с.
3. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища [Текст] / Б Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.
4. Кульский Л. А. Химия и микробиология воды. Практикум [Текст] / Л. А. Кульский, Т. М. Шевченко, М. В. Петрова – К.: Вища шк. 1987. – 175 с.
5. Методы исследования качества воды водоемов [Текст] / под ред. А. П. Шицковой. — М.: Медицина, 1990. — 400 с.
6. Методичні вказівки до лабораторних робіт з колоїдної хімії [Текст] / Харк. нац. акад. міськ. госп-ва ; уклад.: Т. Д. Панайотова, І. С. Зайцева, І. І. Ігнатов. – Х.: ХНАМГ, 2007. – 27 с.
7. Основи колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем [Текст]: підручник / за ред. докт. хим. наук, проф. М. О. Мчедлова-Петросяна. – Х.: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2004. – 300 с.
8. ГОСТ Р 52029-2003. Вода. Единица жесткости [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: <http://vsegost.com/Catalog/15/1568.shtml>.

Зміст

Стор.

1. Лабораторна робота № 1. Визначення рН води потенціометричним методом . . .	3
2. Лабораторна робота № 2. Гідроліз солей	9
3. Лабораторна робота № 3. Визначення кислотності та лужності води.	14
4. Лабораторна робота № 4. Стабільність природних вод	19
5. Лабораторна робота № 5. Твердість води. Пом'якшення води термічним і реагентним способом. Визначення залишкової твердості	24
6. Лабораторна робота № 6. Визначення поверхнево-активних речовин (ПАР) у воді	36
7. Лабораторна робота № 7. Седиментаційний аналіз	44
8. Лабораторна робота № 8. Одержання та властивості гідрофобних колоїдних систем	53
9. Лабораторна робота № 9. Молекулярна адсорбція з розчинів. Адсорбція оцтової кислоти на вугіллі	61
10. Лабораторна робота № 10. Іонообмінна адсорбція . Визначення обмінної ємності іоніту. Пом'якшення і демінералізація води за допомогою іонного обміну . . .	68
11. Лабораторна робота № 11. Коагуляція золів	72
12. Лабораторна робота № 12. Прояснення води коагулюванням	77
Рекомендовані джерела	85

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни
"Хімія води" (для студентів 3 курсу денної та заочної форм навчання за напрямом підготовки 6.060103 – "Гідротехніка(водні ресурси)")

Укладачі: **Панайотова** Тетяна Дмитрівна,
Зайцева Інна Сергіївна

Редактор *З. М. Москаленко*
Комп'ютерне верстання *І. С. Зайцева*

План 2010, поз. 121 М

Підп. до друку 15.11.2010

Формат 60 x 84 1/16

Друк на ризографі.

Ум. друк. арк. 3,8

Зам. №

Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:
Харківська національна академія міського господарства,
вул. Революції, 12, Харків, 61002
Електронна адреса: rektorat@ksame.kharkov.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК №4064 від 12.05.2011