

*Практикум з ХХ*



**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ  
З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ  
для студентів хімічного факультету**

Київський університет імені Тараса Шевченка

**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ  
З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ**  
для студентів хімічного факультету

Київ  
Видавничий центр  
"Київський університет"  
1999

Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / Упорядн. В.К.Яцимирський, Б.В.Єременко, В.С.Судавцева, О.А.Белобородова, В.П.Казиміров, В.Я.Забуга, Д.А.Стахов, О.В.Іщенко, В.Л.Бударін, Л.П.Олексенко, М.Л.Малишцева. - К.: ВЦ "Київський університет". 1999. - 148 с.

Рецензенти Ю.Я.Фіалков, д-р хім. наук  
В.В.Манк, д-р хім. наук

Затверджено радою  
хімічного факультету  
20 жовтня 1997 року

## 1. ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ. ОДНОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ

Система та її стани. Параметри та функції стану системи. Перший закон термодинаміки. Внутрішня енергія. Тепло та робота для різних процесів. Теплосмність. Ентальпія.

Інтенсивні та екстенсивні величини. Ентропія. Обчислення ентропії та її фізичний сенс. Абсолютні ентропії, постулат Планка.

Функції стану. Вільна енергія: енергія Гельмгольца та енергія Гіббса. Рівняння Гіббса - Гельмгольца. Співвідношення Максвелла. Методи обчислення та фізичний зміст вільної енергії.

Принцип Нерста. Критерії самочинного перебігу процесів. Другий закон термодинаміки. Напрямок процесів в ізольованій системі.

Термодинаміка фазових переходів. Рівняння Клапейрона - Клаузіуса. Діаграми стану однокомпонентних систем.

Реальні гази. Рівняння стану, рівняння Ван-дер-Ваальса. Леткість реальних газів та методи її обчислення.

Фізична хімія конденсованого стану однокомпонентних систем.

Література: [1-13]

### *Робота № 1/1. Визначення теплосмності речовин*

**Мета роботи.** Визначити питому і молярну теплосмність твердого тіла.

**Методика роботи.** У калориметрі (опис приладу і порядок роботи з ним наведено в роботі № 4/1) вимірюють кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання речовини масою  $m$  на  $\Delta t$  °С. За цими даними і сталою калориметра обчислюють питому теплосмність  $C$  - кількість теплоти, необхідної для нагрівання одиниці маси речовини на 1 К.

**Порядок роботи.** У калориметр приміщують 500 мл дистильованої води. Пропустивши через нагрівач струм,

вимірюють зміну температури  $\Delta t$  та величину теплового ефекту ( $\Delta H$ , Дж) за рівнянням:

$$\Delta H = IU\tau, \quad (1)$$

де  $I$  - сила струму, А;  $U$  - напруга, В;  $\tau$  - час пропускання струму, с.

Відношення

$$\Delta H/\Delta t = K_1 \quad (2)$$

називають сталою калориметра. З фізичного погляду  $K_1$  - це сума теплоємностей усіх частин калориметра, тобто

$$K_1 = \sum C_i m_i, \quad (3)$$

де  $C_i$  - питома теплоємність речовини;  $m_i$  - його маса.

Визначення  $K_1$  за рівнянням (2) проводять чотири-п'ять разів та знаходять його середнє значення.

Після цього поміщають у калориметр певну наважку (150 - 200 г) досліджуваної (не розчинної у воді) речовини (звичайно метал) та, повторюючи описану вище процедуру, знаходять значення  $K_2$ .

Величина  $K_2$  відрізняється від  $K_1$  на теплоємність досліджуваної речовини, тобто

$$K_2 = \sum C_i m_i + C_0 m_0 = K_1 + C_0 m_0, \quad (4)$$

де  $m_0$  - наважка, г, а  $C_0$  - питома теплоємність досліджуваної речовини, Дж/г.

З рівняння (4) знаходять  $C_0$ , а далі обчислюють молярну теплоємність досліджуваної речовини:

$$C = C_0 \cdot M, \quad (5)$$

де  $M$  - молекулярна маса речовини.

Література: [20, с. 24-25; 24, с. 144].

### Робота № 1/2. Визначення тиску насиченої пари індивідуальної рідини динамічним методом

**Мета роботи.** Визначити залежність тиску насиченої пари певної рідини від температури та знайти величини мольної теплоти випаровування.

**Методика роботи.** Якщо припустити, що поведінка пари описується рівнянням стану ідеального газу, а теплота випаровування не залежить від температури кипіння, то залежність тиску насиченої пари від температури описується рівнянням Клапейрона - Клаузіуса

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2}, \quad (1)$$

що після інтегрування дає

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \frac{1}{T} + B = -\frac{A}{T} + B. \quad (2)$$

Таким чином, для визначення теплоти випаровування необхідно мати залежність тиску насиченої пари від температури.

**Порядок роботи.**

1. На робочому столі зібрати та підготувати до роботи експериментальний пристрій (рис 1). Під наглядом викладача (інженера) перевірити стан усіх її основних вузлів (шліфи, крани, системи електро- та водоживлення та ін.).

2. У реактор 1 додати декілька гранул неглазурованої порцеляни, щоб запобігти місцевим перегрівам, та залити близько 50 мл рідини, що досліджується. У підготовленому стані реактор з термометром 2 перенести в термостат 3 та за допомогою шліфів та кранів 4 та 5 з'єднати з холодильником 6, вакуумною системою, манометром та атмосферою. Пересвідчившись у надійності герметичності зібраного пристрою, увімкнути термостат. За заданого значення зовнішнього тиску і температури води в термостаті рідина в реакторі нагрівається. Початок кипіння рідини супроводжується інтенсивним виділенням бульбашок пари. У цей час



необхідно слідкувати за температурою. У таблицю попередніх даних слід записати лише такі значення температури (до десятих часток градуса) і рівнів ртуті у колінах манометра  $h_1$  та  $h_2$ , що далі вже не змінюються, а при цьому частота скрапель конденсату з холодильника становить 2-3 с. Друге і наступні вимірювання  $P_{\text{парі}}$  і температури здійснюються після підвищення зовнішнього тиску в реакторі на 20-25 мм рт. ст. (за сумою  $h_1+h_2$ ). Операцію з підвищення тиску треба виконувати обережно, щоб уникнути різкого перенесення ртуті в праве коліно манометричної трубки, а то й навіть її викидання до пастки 7. Слід мати на увазі, що верхнє значення  $T_{\text{кип}}$  даної речовини в умовах досліду залежить не лише від тиску в реакторі, але й від природи рідини та можливостей самого термостата.

3. Для зміни тиску насиченої пари в умовах досліду вакуумування реактора проводити доти, доки рівень ртуті в манометрі не підніметься до верхньої позначки на його шкалі ліворуч ( $h_1$ ). Після кожного встановлення теплової рівноваги між двома фазами "рідина-пара" записати рівні ртуті на манометрі та показання термометра. Усього має бути 9-12 точок. Дослід закінчують тоді, коли температура води в термостаті досягне 80-85°C.

4. За рівнянням  $P_{\text{парі}} = P_{\text{бар}} - (h_1+h_2)$  знайти значення тиску насиченої пари, що відповідає певному значенню температури, та побудувати графіки:  $P_{\text{парі}} - t, ^\circ\text{C}$  та  $\ln P_{\text{парі}} - 1/T$ .

5. За допомогою графіка знайти значення мольної теплоти випаровування рідини, що досліджується, та порівняти з величиною, що задається наближеним рівнянням за правилом Трутона:

$$\frac{(\Delta H_{\text{вип}})_{\text{н.т.к.}}}{T_{\text{н.т.к.}}} \approx 88 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

де індекс "н.т.к." означає температуру кипіння за нормальних умов.

6. За допомогою методу найменших квадратів (МНК) знайти числові значення коефіцієнтів А і В та скласти рівняння прямої лінії типу

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B \quad (3)$$

7. З величини коефіцієнта А, визначеного за МНК, обчислити більш точне значення мольної теплоти випаровування і порівняти з величиною, знайденою із експериментального графіка за схемою п.5.

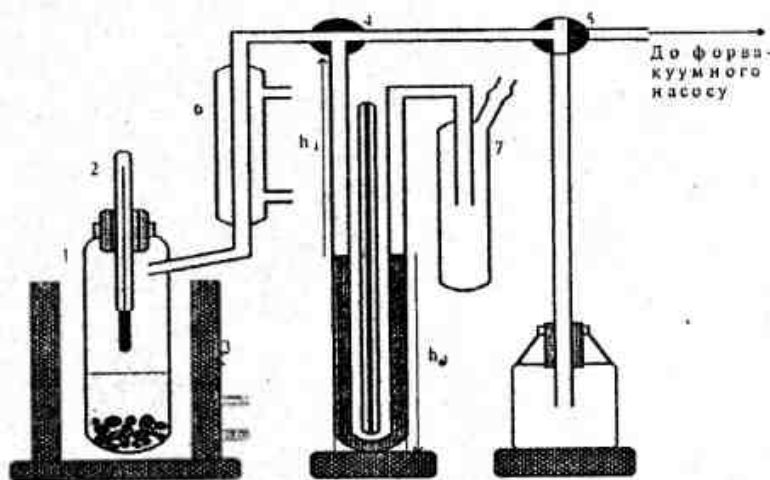


Рис. 1. Схема експериментального пристрою для вимірювання тиску насиченої пари: 1 - реактор; 2 - термометр; 3 - термостат; 4, 5 - крани; 6 - холодильник; 7 - пастка

8. Отримавши рівняння прямої за МНК, знайти виправлені значення  $\ln P_{\text{парі}}$ , що відповідають заданим значенням  $T$ , нанести на графік та провести пряму.

9. За рівнянням (3) знайти температуру кипіння досліджуваної рідини за нормального атмосферного тиску, отриману величину порівняти з довідниковою.

10. Оцінити похибку вимірювань.

Інтегрування диференціального рівняння Клаузіуса-Клапейрона у вузькому температурному інтервалі приводить до рівняння

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (4)$$

звідки

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \left( \frac{T_1 + T_2}{T_2 - T_1} \right). \quad (5)$$

Після диференціювання і логарифмування цього рівняння отрмасмо:

$$\frac{\Delta(\Delta H_{\text{вип}})}{\Delta H_{\text{вип}}} = \frac{\Delta T_1}{T_1} + \frac{\Delta T_2}{T_2} + \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{T_2 - T_1} \frac{\Delta P_1}{P_1 \ln P_1} + \frac{\Delta P_2}{P_2 \ln P_2}. \quad (6)$$

Наприклад, для  $\text{CCl}_4$  за  $T_1 = 313\text{K}$  і  $T_2 = 323\text{K}$ ;  $P_1 = 216$  мм рт. ст. і  $P_2 = 317$  мм р. ст.

$$\frac{\Delta(\Delta H_{\text{вип}})}{\Delta H_{\text{вип}}} = \frac{0,5}{313} + \frac{0,5}{323} + \frac{0,5+0,5}{10} + \frac{0,5}{216 \cdot 5,3755} + \frac{0,5}{317 \cdot 5,7589} =$$

$$= 0,002 + 0,002 + 0,100 + 0,0004 + 0,0003 \approx 0,10 \text{ (10\%)}$$

Видно, що за точності вимірювання температури  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  та точності вимірювання тиску  $\pm 0,5$  мм. рт. ст. основний внесок у похибку визначення мольної теплоти випаровування досліджуваної рідини робить інтервал температур. За  $T_2 - T_1 = 10^\circ\text{C}$  відношення  $\Delta(\Delta H_{\text{вип}})/\Delta H_{\text{вип}}$  становить  $\pm 10\%$ .

Отже, в лабораторних умовах довести величину похибки до 2-3 % можна, якщо температурний інтервал становитиме  $40-50^\circ\text{C}$ .

11. Вихідні дані, результати проміжних та кінцевих розрахунків занести в таблицю за схемою

№	Р <sub>бар</sub>	Температура			h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	h <sub>1</sub> + h <sub>2</sub>	P <sub>пар</sub> = P <sub>баром</sub> - (h <sub>1</sub> + h <sub>2</sub> )	ln P <sub>пар</sub>	(10 <sup>3</sup> / T) <sup>2</sup>	ln P <sub>пар</sub> × (10 <sup>3</sup> / T)	ln P' (за мнк)
		t, °C	T, K	10 <sup>3</sup> / T								
Література: [21, с. 61-66, 68, 69]												

## 2. ГОМОГЕННІ БАГАТОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ. РОЗЧИНИ

Засоби виразу концентрацій у дво- та багатокомпонентних системах. Парціальні мольні величини Гіббса та методи їх обчислення. Хімічний потенціал. Рівняння Гіббса - Дюгема.

Ідеальні ріди розчини. Тиск насиченої пари над розчином, закон Рауля. Розчинність газів у рідинах, закон Генрі. Температури кипіння та твердіння розчинів, явища ебуліоскопії та криоскопії. Осмотичні явища, формула Вант-Гоффа. Неідеальні розчини. Позитивні та негативні відхилення від закону Рауля. Активність та коефіцієнт активності розчинів.

Література: [1; 5; 7; 10]

### Робота № 2/1. Визначення молекулярної маси розчиненої речовини криоскопічним методом

Мета роботи. Визначити молекулярну масу розчиненої речовини.

Методика роботи. При охолодженні розчинів нелетких речовин нижче температури замерзання розчинників на  $\Delta T$  відбувається їх кристалізація, а тверда фаза часто складається з чистого розчинника. Умовою рівноваги між розчином і твердою фазою розчинника є рівняння:

$$\frac{d \ln a_1}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2}, \quad (1)$$

де  $a_1$  - термодинамічна активність розчинника в розчині, а  $\Delta H_{\text{пл}}$  - стандартна мольна ентальпія плавлення розчинника.

Врахуємо, що активність чистого розчинника  $a_1 = 1$ , а температура його замерзання -  $T_0$ . Тоді інтегрування рівняння (1) в границях: за активністю - від 1 до  $a_1$ , а за температурою - від  $T_0$  до  $T$  дає:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta H_{пл}}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = - \frac{\Delta H_{пл}}{RT_0 T} \Delta T. \quad (2)$$

Скориставшись рівнянням Гіббса - Дюгема для бінарного розчину

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0; \quad (3)$$

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0,$$

можна від рівняння (1) перейти до іншого рівняння, яке відповідає залежності температури замерзання розчину від активності розчиненої речовини:

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = - \frac{N_1}{N_2} \cdot \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2}. \quad (4)$$

У розведених розчинах

$$a_1 \approx N_1 = 1 - N_2; \quad (5)$$

$$\ln a_1 \approx \ln(1 - N_2) \approx -N_2.$$

Підставляючи це значення в рівняння (2), одержимо

$$N_2 = \frac{\Delta H_{зам}}{RT_0 T} \Delta T. \quad (6)$$

Замінюючи концентрацію розчиненої речовини, виражену через мольну частку  $N_2$ ; на концентрацію, виражену через молярність  $m_2$ , а також враховуючи, що для розведених розчинів різниця між  $T$  і  $T_0$  є малою і тому  $T_0 T \approx T^2$ , рівняння (6) можна переписати:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H_{пл}} \cdot \frac{M_1}{1000} m_2 = k_{кр} m_2, \quad (7)$$

де  $\Delta T = T_0 - T$  - різниця між температурами замерзання розчинника і розчину;  $k_{кр}$  - криоскопічна стала, а  $M_1$  - молекулярна маса розчинника.

Кріоскопічна стала

$$k_{кр} = \frac{RT^2 M_1}{1000 \Delta H_{пл}} \quad (8)$$

визначається властивостями розчинника і не залежить від властивостей розчиненої речовини.

Зниження температури замерзання розчину не залежить від хімічної природи чи розміру часточок розчиненої речовини, а залежить лише від кількості речовини. Якщо приготувати розчин із  $g_1$  грамів розчинника і  $g_2$  грамів розчиненої речовини з невідомою молекулярною масою  $M_2$ , то молярність такого розчину можна записати у вигляді

$$m_2 = \frac{1000 g_2}{M_2 g_1}. \quad (9)$$

Підставляючи це значення в рівняння (7), одержимо

$$M_2 = \frac{1000 g_2 k_{кр}}{g_1 \Delta T}. \quad (10)$$

Відносна похибка визначення молекулярної маси складається з відносних похибок визначення наважок та зниження температури замерзання:

$$\frac{\delta M_2}{M_2} = \frac{\delta g_2}{g_2} + \frac{\delta g_1}{g_1} + \frac{\delta \Delta T}{\Delta T}. \quad (11)$$

Останній доданок робить домінуючий внесок, бо на практиці вимірювання доводиться проводити в інтервалі  $\Delta T \approx 0,3 - 0,7^\circ\text{C}$  і збільшувати  $\Delta T$  за рахунок підвищення концентрації розчину не можна через зростання неточності самих рівнянь (7) та (10), виведених з використанням наближень (5). Тому підвищення точності визначення молекулярної маси виявляється можливим, головним чином, за рахунок зменшення похибки вимірювання  $\Delta T$ , тобто за рахунок зменшення  $\delta \Delta T$ . Цього можна досягти при використанні термометра Бекмана.

**Порядок роботи.** Термометр Бекмана - це ртутний термометр, що відрізняється від звичайних значно більшим за об'ємом резервуаром ртуті і значно довшим вузьким



капіляром. Завдяки цьому незначні зміни температури спричиняють значні переміщення стовпчика ртуті в капілярі, що й забезпечує необхідну точність вимірювання. Іншою особливістю термометра Бекмана є верхній резервуар ртуті, за рахунок якого можна змінювати кількість ртуті в нижньому (основному) резервуарі. Це дозволяє перелаштовувати термометр на різні інтервали температур, а відтак, і працювати з різними розчинниками, що замерзають (а також киплять) за різних температур. Із сказаного зрозуміло, що термометром Бекмана не можна виміряти абсолютну температуру, а лише різницю температур. Для цього треба виміряти температуру замерзання чистого розчинника, а потім цим самим термометром (без перелаштування) - температуру замерзання розчину. Різниця показань цих двох вимірювань дорівнює  $\Delta T$ .

Вимірювання температур замерзання проводять у кріостаті, схему якого показано на рис. 1. У попередньо висушену і зважену на технічних терезах пробірку 3 наливають таку кількість розчинника, щоб ртутний резервуар термометра Бекмана був повністю занурений в нього, але не торкався дна пробірки, і знову зважують. Пробірку з термометром 1 і мішалкою 2 вміщують в більш широку пробірку 4 і далі в охолоджувальну суміш 5.

Повітряний прошарок між пробірками 3 і 4 забезпечує більш рівномірне охолодження. Охолоджуючу суміш готують з подрібненого льоду та кухонної солі. Температура охолоджуючої суміші повинна бути на  $2-3^{\circ}\text{C}$  нижча за вимірювану температуру замерзання.

Приводять в дію мішалку і спостерігають за зниженням рівня ртуті в капілярі. З початком кристалізації температура деякий час тримається постійною. Іноді має місце переохолодження рідини, після чого відбувається її кристалізація. При цьому за рахунок теплоти кристалізації температура підвищується до справжньої температури замерзання і деякий час залишається постійною. Записують цю температуру. Потім виймають пробірку 3 і нагрівають її

рукою, щоб розтопити кристали льоду, після чого повертають на місце для повторного визначення температури замерзання. Цю операцію повторюють до одержання результатів, що відтворюються.

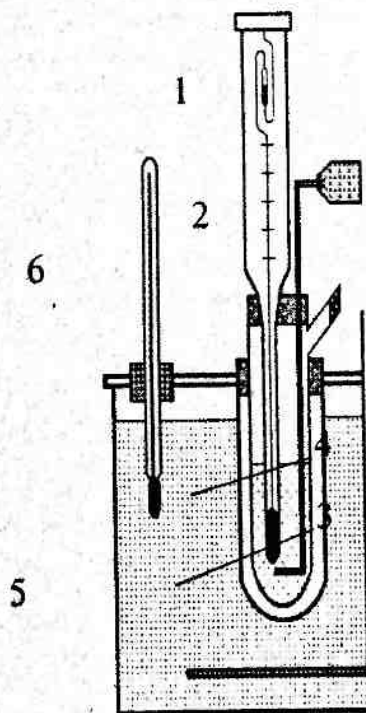


Рис. 1. Схема пристрою для вимірювання температури замерзання рідини:  
1 - термометр Бекмана; 2 - мішалка; 3 - скляна пробірка для рідини; 4 - повітряна скляна рубашка; 5 - кріостат з охолоджуючою сумішшю; 6 - термометр

Після закінчення цих вимірювань у пробірку з розчинником вносять розчинювану речовину, відсипаючи із зваженої пробірочки в такий кількості, щоб концентрація утвореного розчину становила  $0,1 - 0,2 \text{ m}_2$ . Зважування пробірочки до і після відсипання речовини здійснюють на аналітичних терезах.



Кристалізація розчину характеризується не точкою на шкалі температур, а інтервалом, бо в процесі кристалізації змінюється концентрація розчину, а отже, й температура замерзання. Тому за температуру замерзання досліджуваного розчину беруть або короткочасну зупинку температури на початку кристалізації (якщо така має місце), або початок сповільнення охолодження. За наявності переохолодження розчину за температуру замерзання приймають максимальне значення, яке спостерігається після початку кристалізації.

Вимірювання температури замерзання розчинів повторюють декілька разів до одержання відтворюваних результатів за такою самою методикою, яка використовується з чистим розчинником (див. вище).

Молекулярну масу розраховують за рівнянням (10), похибку оцінюють, користуючись рівнянням (11).

Література: [22, с. 170-176, 179-184; 21, с. 75-86].

#### Робота № 2/2. Визначення парціальних мольних об'ємів

**Мета роботи.** Точно виміряти густини подвійних рідких розчинів та обрахувати парціальні мольні об'єми їх компонентів.

**Методика роботи.** Розчин можна характеризувати за допомогою термодинамічних величин ( $V$ ,  $H$ ,  $U$ ,  $F$ ,  $G$ ), що відносяться до розчину в цілому. Часто буває важливо знати, як додавання саме даного компонента впливає на ту чи іншу властивість розчину. Вирішення цієї задачі досягається уведенням парціальних мольних величини.

Нехай бінарний розчин містить  $n_1$  моль речовини А та  $n_2$  моль речовини В. Екстенсивну властивість розчину позначимо  $g$ . Тоді парціальна мольна величина першого компонента визначається із співвідношення:

$$\bar{g}_1 = \left( \frac{dg}{dn_1} \right)_{n_2, P, T} \quad (1)$$

Те ж саме для другого компонента:

$$\bar{g}_2 = \left( \frac{dg}{dn_2} \right)_{n_1, P, T} \quad (2)$$

Можна показати (1), що для будь-якої екстенсивної характеристики бінарного розчину має місце така залежність:

$$g = n_1 \bar{g}_1 + n_2 \bar{g}_2 \quad (3)$$

Парціальні мольні об'єми  $\bar{V}_1$  та  $\bar{V}_2$  можна визначити, вимірюючи густину розчинів різної концентрації. Для проведення розрахунків корисним є уведення величини уявного об'єму  $\Phi_v$ .

Уявний мольний об'єм визначається із співвідношення:

$$\Phi_v = \frac{V - n_1 V_1^0}{n_2} \quad (4)$$

де  $V$  - об'єм розчину, що містить  $n_1$  моль першого компонента та  $n_2$  моль другого компонента;  $V_1^0$  - молярний об'єм першого компонента за даних  $T$  та  $P$ .

Коли  $V = n_2 \Phi_v + n_1 V_1^0$ , маємо

$$\bar{V}_2 = \left( \frac{dV}{dn_2} \right)_{n_1, P, T} = \Phi_v + n_2 \left( \frac{d\Phi_v}{dn_2} \right)_{n_1, P, T} \quad (5)$$

$$\bar{V}_1 = \frac{V - n_2 \bar{V}_2}{n_1} = \frac{1}{n_1} \left[ n_1 V_1^0 - n_2 \left( \frac{d\Phi_v}{dn_2} \right)_{n_1, P, T} \right] \quad (6)$$

За допомогою експериментально виміряної густини розчину  $\rho$  та молекулярних мас компонентів  $M_1$  та  $M_2$  величину  $\Phi_v$  може бути визначено таким чином:

$$\Phi_v = \frac{1}{n_2} \left( \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho} - n_1 V_1^0 \right) \quad (7)$$

Якщо концентрацію розчину виражено через молярність (кількість моль розчиненої речовини у 1000 г розчинника), то

$$\Phi_v = \frac{1}{m} \left( \frac{1000 + mM_2}{\rho} - \frac{1000}{\rho_1} \right) = \frac{1000}{m\rho\rho_1} (\rho_1 - \rho) + \frac{M_2}{\rho} \quad (8)$$

де  $\rho_1$  - густина чистого розчинника;  $\rho$  - густина розчину;  $m$  - молярність розчину,  $M_2$  - молекулярна маса розчиненої речовини.

#### Порядок роботи

1. Приготувати водні розчини хлористого натрію (або іншої солі), що містять приблизно 2, 4, 8, 12 та 16 % (мас.) NaCl.

2. Визначити густини розчинів. Для цього використати пікнометр. Промитий хромовою сумішню та висушений пікнометр зважити на аналітичних терезах. Далі визначити масу пікнометра з водою та досліджуванним розчином. Густина розчинів обрахувати за рівнянням

$$\rho = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \rho_{H_2O} \quad (9)$$

де  $m_0$  - маса порожнього пікнометра, г;  $m_1$  - маса пікнометра з водою, г;  $m_2$  - маса пікнометра з досліджуванним розчином, г;  $\rho_{H_2O}$  - густина води, г/см<sup>3</sup>.

3. Обрахувати молярну концентрацію досліджуваних розчинів та визначити об'єми  $V$  розчинів, які в 1000 г розчинника містять відповідно  $n_1, n_2, \dots, n_i$  молів розчиненої речовини.

4. Побудувати графічну залежність  $V=f(n_2)$ , з якої визначити значення парціальних мольних об'ємів другого компонента відповідно до рівняння (2). Далі, використовуючи співвідношення (3), визначити значення парціальних мольних об'ємів першого компонента.

5. Відповідно до рівняння (8) обчислити значення уявних мольних об'ємів другого компонента. Побудувати графік  $\Phi_2 = f(n_2)$ , звідки визначити похідну  $(d\Phi_2/dn_2)$  за сталих  $n_1, P, T$ . Використовуючи рівняння (5) і (6), обрахувати парціальні мольні об'єми компонентів для розчинів усіх досліджених концентрацій.

6. Зіставити значення парціальних мольних об'ємів, які одержано за допомогою двох методів.

#### Робота № 2/3. Визначення коефіцієнта розподілу оцтової кислоти між водою та органічною фазами

**Мета роботи.** Визначити коефіцієнт розподілу оцтової кислоти між водою і органічним розчинником, зробити висновки про стан кислоти в цих фазах. Одержані коефіцієнти розподілу порівняти з такими, що наведено у відповідній літературі.

**Методика роботи.** Визначення розподілу речовини між двома розчинниками, які не змішуються між собою, може надати цінні відомості для проведення екстрагування, а також вказати на дисоціацію - асоціацію речовин у розчинниках. Якщо до двох рідин, що не змішуються, додати яку-небудь речовину, розчинну в обох, то вона розподіляється між обома рідкими фазами в певному постійному співвідношенні. Якщо припустити, що розчинена речовина в обох розчинниках знаходиться в однаковому стані, наприклад, у вигляді одиначних молекул, то в стані рівноваги її хімічні потенціали будуть однакові, тобто  $\mu_i^I = \mu_i^{II}$ . Підставивши їх значення

$$\mu_i^{\sigma} + RT \ln a_i = \mu_i^{\sigma'} + RT \ln a_i' \quad (1)$$

одержимо

$$\frac{\mu_i^{\sigma'} - \mu_i^{\sigma}}{RT} = \ln \frac{a_i'}{a_i} = \ln K, \quad (2)$$

де

$$K = \frac{a_i'}{a_i} \quad (3)$$

У рівняннях (1)-(3)  $K$  - коефіцієнт розподілу, який залежить від температури;  $a_i$  та  $a_i'$  - активності  $i$ -того компонента у фазах I та II. Для дуже розведених розчинів замість активностей компонента можна використовувати концентрації:

$$K = \frac{C_i'}{C_i} \quad (4)$$

### Порядок роботи.

1. Приготувати по 50 мл чотири-шість розчинів оцтової кислоти (0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1 н). Піпеткою відібрати по 20 мл кожного розчину і залити в колби (100 мл) з притертими корками. Туди ж долити по 20 мл органічного розчинника (задається викладачем). Колби поставити в апарат для струшування на 40-60 хв.

2. Визначити точну концентрацію вихідних розчинів оцтової кислоти  $C_1^{вих}$ . Для цього відібрати піпеткою по три проби об'ємом 5 мл і титрують у присутності фенолфталеїну розчином NaOH відповідної концентрації.

3. Для розділення органічної та водної фаз вміст колб, що знаходились на струшуванні, перелити в ділильні воронки і через 5-10 хв нижній шар злити в плоскодонні колби і визначити концентрацію оцтової кислоти  $C_1$ , титруючи відібрані проби розчином NaOH.

Коефіцієнт розподілу обчислити за рівнянням

$$K = \frac{C_1}{C_2} \quad (5)$$

де  $C_1$ ,  $C_2$  - концентрація  $CH_3COOH$  у водній та органічній фазах;  $n = M_1/M_2$  ( $M_1$  та  $M_2$  - молекулярна маса розчиненої речовини у водній та неводній фазах. Значення  $n$  визначають як тангенс кута нахилу прямої, побудованої в координатах  $\ln C_1 = f(\ln C_2)$ ).

Концентрацію кислоти в органічному шарі обчислити за рівнянням  $C_2 = C_1^{вих} - C_1$ .

Одержані результати записати в таблицю за формою:

№	Об'єм розчину NaOH <sub>вих</sub>						
	V <sub>вих</sub>	V <sub>сер</sub>	C <sub>1вих</sub>	V <sub>розч</sub>	C <sub>сер</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>

Література: [21, с. 119-125; 22, с. 205-207, 215-217].

### Робота № 2/4. Визначення активностей йоду методом розподілу

**Мета роботи.** Визначити коефіцієнт розподілу йоду між двома фазами з даних, одержаних при вивченні рівноваги між двома нескінченно розведеними розчинами. Обчислити активність йоду в органічному розчиннику, допускаючи, що активність йоду в воді буде дорівнювати його концентрації.

**Методика роботи.** У неідеальних розчинах при розрахунках за рівняннями для ідеальних систем тиск потрібно замінювати fugitivністю (леткістю), а концентрацію - активністю компонента. Активності компонентів є мірою реальної взаємодії речовин у розчині в рівноважному стані. Активність можна назвати ефективною концентрацією речовини, тому, підставляючи її в рівняння для ідеальних розчинів замість концентрації речовини, робимо ці рівняння справедливими для реальних розчинів.

Відомо кілька експериментальних методів визначення активностей компонентів. У даній роботі ми познайомимось з одним, який базується на вивченні коефіцієнта розподілу речовини між двома незмішуваними розчинниками. Згідно з законом розбавлення Нернста, коефіцієнт розподілу йоду між його розчинами в органічній рідині та у воді дорівнює:

$$K = a_{org} / a_{H_2O} \quad (1)$$

де  $a_{org}$ ,  $a_{H_2O}$  - активність йоду в органічному розчиннику та у воді відповідно.

Коефіцієнт розподілу  $K$  визначають із граничних умов, вивчаючи рівноважний розподіл йоду за дуже малих його концентрацій в органічній та водній фазах. Оскільки при нескінченному розведенні

$$a_{org} = C_{org} = C, \text{ а } a_{H_2O} = C_2, \text{ то}$$

$$K = C/C_2 \quad (2)$$

**Порядок роботи. Перший варіант.** Приготувати чотири - п'ять водних розчинів йоду (по 50 мл кожний) (вихідним є 0,1 н



розчин йоду у воді). Піпеткою відібрати по 20 мл кожного розчину і помістити в колби місткістю 100 мл. Туди ж долити по 20 мл органічного розчинника, вказаного викладачем. Колби помістити в апарат для струшування на 30-40 хв. У цей час необхідно точно визначити концентрації йоду у вихідних розчинах. Для цього відібрати у три колби по 5 мл приготовлених розчинів і титрувати розчином тіосульфату натрію (0,05 або 0,01 н) у присутності крохмалю. Після закінчення струшування вміст колб перелити в ділительні воронки і через 10-15 хв відокремити водну фазу від неводної. Вміст йоду у водному шарі визначити так само, як і раніше, але для титрування використати більш розведений розчин тіосульфату (0,001 н). Концентрацію йоду в органічній фазі обчислити за рівнянням:

$$C_{\text{орг}} = C_1 - C_2, \quad (3)$$

де  $C_1$  та  $C_2$  - концентрації йоду у воді до і після розподілу.

Коефіцієнт розподілу йоду визначають для дуже розведених розчинів за рівнянням:

$$K = C_{\text{орг}} / C_2. \quad (4)$$

Для більш концентрованих розчинів замість  $C_{\text{орг}}$  треба використовувати активність  $a_{\text{орг}}$ . Водні розчини залишаються дуже розведеними, тому в них активність і концентрація близькі одна до одної. У зв'язку з цим активність йоду в органічній фазі обчислюють за рівнянням  $a_{\text{орг}} = KC_2$ .

Усі вихідні та кінцеві результати записати в таблицю за формою:

№	Водна фаза (до розподілу)						Водна фаза (після розподілу)				
	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_{\text{сер}}$	$C_1$	$V_4$	$V_5$	$V_6$	$V_{\text{сер}}$	$C_2$	$C_{\text{орг}}$

$V_1, V_2, V_3$  - об'єми розчину тіосульфату натрію, які пішли на титрування проб до розподілу,  $V_{\text{сер}} = (V_1 + V_2 + V_3)/3$ .

$V_4, V_5, V_6$  - об'єми розчину тіосульфату натрію, які пішли на титрування проб після розподілу,  $V_{\text{сер}} = (V_4 + V_5 + V_6)/3$ .

На основі одержаних даних побудувати графік залежності активності йоду в органічній фазі від його концентрації. Зробити висновок про те, які відхилення (позитивні чи негативні) від ідеальних розчинів спостерігаються у досліді. Одержане значення коефіцієнта розподілу порівняти з літературними даними.

*Другий варіант.* Оптичну густину розчинів йоду можна визначити в процесі виконання роботи за допомогою фотоелектроколориметра (ФЕК), тому що розчини забарвлені. Перерахунок одержаних значень оптичної густини  $D$  на концентрацію йоду провадять за допомогою калібрувального графіка, побудованого в координатах  $D - f(C I_2)$ .

*Третій варіант.* У зв'язку з тим, що фіксанал розчину йоду містить у собі значну кількість йодиду калію, як вихідний може бути використано розчин йоду в органічній фазі, змішаний з 20 мл води. Перемішування цих фаз проводять 90 - 120 хв.

Література: [21, с. 119-125; 22, с. 212-215, 217-219].

#### Робота № 2/5. Визначення термодинамічної активності компонентів розчину кріоскопічним методом

**Мета роботи.** Визначити коефіцієнти активності розчиненої речовини та розчинника.

**Методика роботи.** Термодинамічну активність розчиненої речовини можна визначити, якщо експериментально виміряти певну властивість розчину і скористатися для розрахунку рівнянням, що пов'язує виміряну властивість з концентрацією, замінивши в цьому рівнянні концентрацію на активність. Обов'язковою умовою при цьому є вимога, щоб згадане рівняння мало точне термодинамічне обґрунтування. Такі вимоги задовольняє рівняння (4) роботи № 2/1. Заради зручності використання його можна переписати в такій формі

$$d \ln a_2 = - \frac{dT}{k_{\text{кр}} m_2}, \quad (1)$$

де, згідно з рівнянням (9) роботи № 2/1,



$$m_2 = \frac{1000N_2}{N_1M_1} \quad (2)$$

а  $k_{кр}$  - криоскопічна стала розчинника.

Інтегрування рівняння (1) пов'язано з певними труднощами. Річ у тім, що стандартний стан для розчиненої речовини (на відміну від розчинника) обирають, як правило, на основі закону Генрі, тобто таким чином, щоб активність збігалася з концентрацією в безмежно розведених розчинах. Тому при інтегруванні в границях від 0 до  $m$  по нижній границі виникає  $\ln 0 = -\infty$ . Для подолання цієї незручності використовується нова змінна  $j$ , яка визначається рівнянням:

$$j = 1 - \frac{\Delta T}{k_{кр}m_2} \quad (3)$$

Диференціал  $j$  дорівнює:

$$dj = \frac{dT}{k_{кр}m_2} + (1-j)d \ln m_2 \quad (4)$$

Підставивши рівняння (4) в (1), маємо:

$$d \ln a_2 = -dj + (1-j)d \ln m_2 \quad (5)$$

або

$$d \ln(a_2/m_2) = -dj - j d \ln m_2 \quad (6)$$

При інтегруванні цього рівняння врахуємо, що в безмежно розведеному розчині  $j = 0$ , бо для такого розчину справедливою є рівність (7) з роботи № 2/1. Тоді

$$\ln \frac{a_2}{m_2} - \ln \frac{N_2^*}{m_2} = -j - \int_0^{m_2} \frac{j}{m_2} dm_2 \quad (7)$$

Оскільки

$$\frac{a_2}{m_2} \cdot \frac{m_2^*}{N_2^*} = \gamma_2 \cdot \frac{N_2}{m_3} \cdot \frac{m_2^*}{N_2^*} = \gamma_2 \frac{N_1M_1}{1000} \cdot \frac{1000}{M_1} = \gamma_2 N_1 = \gamma_m \quad (8)$$

остаточно маємо:

$$\ln \gamma_m = -j - \int_0^{m_2} \frac{j}{m_2} dm_2 \quad (9)$$

Останні рівняння свідчать, що, хоча у вихідному рівнянні (1) стоїть безрозмірна активність  $a_2$ , безпосередньо із криоскопічних вимірювань визначається не раціональний коефіцієнт активності  $\gamma_2 = a_2/N_2$ , а практичний  $\gamma_m = a_m/m_2$ . Інтеграл у рівнянні (9) береться графічно, як площа під кривою, побудованою в координатах  $j/m_2 - m_2$  у границях від 0 до  $m_2$ .

Порядок роботи. Приготувати серію із шести розчинів досліджуваної речовини в інтервалі концентрацій від 0 до 4-5  $m$ . За методикою, описаною у роботі № 2/1, визначити температуру замерзання кожного розчину, а також чистого розчинника. Розрахувати  $\Delta T$ ,  $j$  (за рівнянням (3)) та  $j/m_2$ . Побудувати залежність величини  $j/m_2$  від молярності розчину  $m_2$ . Виміряти значення площ під кривою в інтервалах від 0 до кожної з досліджуваних концентрацій  $m_2$ :

$$S_{m_2} = \int_0^{m_2} \frac{j}{m_2} dm_2 \quad (10)$$

Розрахувати  $\ln \gamma_m$  та  $\gamma_m$  для кожного з розчинів. Результати експериментальних вимірювань та розрахунків звести у таблицю за формою:

№	$m$	$\Delta T$	$j$	$j/m_2$	$S_{m_2}$	$\ln \gamma_m$	$\gamma_m$
1	2	3	4	5	6	7	8

Оскільки в області невеликих концентрацій відношення  $j/m_2$  вистежує сталою величиною, значення інтеграла  $S_{m_2}$  за такої умови дорівнює:

$$S_{m_2} = \int_0^{m_2} \frac{j}{m_2} dm_2 = \frac{j}{m_2} \int_0^{m_2} dm_2 = j \quad (11)$$

Тоді відповідно до рівняння (9)

$$\ln \gamma_m \approx -2j \quad (12)$$

Одержані результати проаналізувати з цієї позиції, зіставивши, зокрема, дані четвертої та шостої колонок таблиці.

За значеннями  $\Delta T$ , що містяться в другій колонці, можна також розрахувати активність розчинника  $a_1$ . Для цього можна скористатись наближеним рівнянням (2) з роботи № 2/1 або дещо точнішим, яке можна одержати інтегруванням рівняння (1) з роботи № 2/1 з урахуванням температурної залежності ентальпії плавлення розчинника. Останню можна виразити рівнянням Кірхгофа:

$$\Delta H_{пл} = \Delta H_{пл}^* + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{пл}^* + \Delta C_p (T - T_0), \quad (13)$$

де  $\Delta H_{пл}$  - ентальпія переходу 1 моля твердого розчинника в розчин з концентрацією  $m_2$  за температури  $T$ ;  $\Delta H_{пл}^*$  - ентальпія переходу 1 моля твердого розчинника в рідкий стан за  $m_2 = 0$  за температури  $T_0$ ;  $\Delta C_p$  - різниця мольних теплоємностей рідкого і твердого розчинника, наближено приймається сталою.

Підставляючи рівняння (13) в (1) з роботи № 2/1 й інтегруючи, одержимо:

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta H_{пл}^* - T_0 \Delta C_p}{RT_0 T} \cdot \Delta T + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T}{T_0}. \quad (14)$$

Логарифм у другому доданку можна розкласти в ряд:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \ln \frac{T_0 - \Delta T}{T_0} = \ln \left( 1 - \frac{\Delta T}{T_0} \right) = -\frac{\Delta T}{T_0} - \frac{\Delta T^2}{2T_0^2} - \frac{\Delta T^3}{3T_0^3} - \dots \quad (15)$$

Якщо обмежитись першими двома членами ряду, то рівняння (14) можна переписати:

$$\begin{aligned} \ln a_1 &= \frac{\Delta T}{RT_0 T} \left[ -\Delta H_{пл}^* + T_0 \Delta C_p - T \Delta C_p - \frac{T}{2T_0} \Delta C_p \Delta T \right] = \\ &= \frac{\Delta T}{RT_0 T} \left[ -\Delta H_{пл}^* + \Delta C_p \Delta T \left( 1 - \frac{T}{2T_0} \right) \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

Якщо ж прийняти  $T_0 \approx T$ , то одержимо ще більш наближене рівняння:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta T}{2T^2} \left( -\Delta H_{пл}^0 + \frac{1}{2} \Delta C_p \Delta T \right). \quad (17)$$

Так, для водних розчинів  $\Delta H_{пл}^0 = 6010$  Дж/моль;  $\Delta C_p = 38,21$  Дж/моль·К;  $T \approx 273$  К. Тоді:

$$\ln a_1 = -9,6988 \cdot 10^{-3} \Delta T + 3,083 \cdot 10^{-5} \Delta T^2. \quad (18)$$

Активність розчинника  $a_1$  з рівнянь (1), (2), (14) та (18) є безрозмірною, тобто такою, що заміняє концентрацію, виражену мольними частками. Тому, розділивши її на мольну частку розчинника, можна одержати значення раціонального коефіцієнта активності  $\gamma_1 = a_1/N_1$ .

Література: [21, с. 75-86; 24, с. 363-367].

### 3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

Правило фаз Гіббса. Умови термодинамічної рівноваги між фазами.

Рівновага рідина - пара в двокомпонентних системах. Тиск насиченої пари над реальними розчинами. Закони Коновалова. Азеотропні суміші. Діаграми тиск - склад та температура кипіння - склад. Фракційна перегонка. Перегонка рідин, що не змішуються в рідкому стані.

Рівновага рідина - рідина в двокомпонентних системах. Діаграма розчинності рідин, що обмежено змішуються. Критична температура розчинності.

Рівновага рідина - тверде тіло в двокомпонентних системах. Діаграми плавлення двокомпонентних систем. Системи з різною розчинністю в твердому та рідкому станах. Евтектика. Термічний аналіз, криві кристалізації. Діаграми плавлення з утворенням хімічних сполук, що плавляться конгруентно або інконгруентно. Фізико-хімічний аналіз.

Трикомпонентні системи. Методи Гіббса та Розебома визначення складу трикомпонентних систем. Рівновага рідина - рідина в трикомпонентних системах. Діаграми плавлення трикомпонентних систем.

Література: [1-7, 9-11].

**Робота № 3/1. Дослідження рівноваги рідина - рідина в дво-компонентній системі з обмеженою розчинністю рідин**

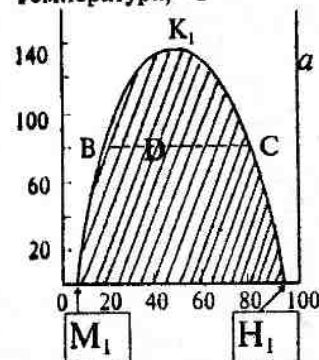
**Мета роботи.** Визначення температур розшарування рідких сумішей різного складу бінарної системи з обмеженою взаємною розчинністю і побудова діаграми температура - склад.

**Методика роботи.** Взаємно обмежена розчинність двох рідин спостерігається в системах із значними відхиленнями від ідеальності. Розчинність таких рідин залежить від температури. В одних системах взаємна розчинність рідин із зростанням температури збільшується (системи з верхньою критичною температурою розчинності - точка  $K_1$ : вода - анілін, рис. 1, а), а в інших падає (система з нижньою критичною температурою розчинності - точка  $K_2$ :  $\gamma$ -колоїдин - вода, рис. 1, б).

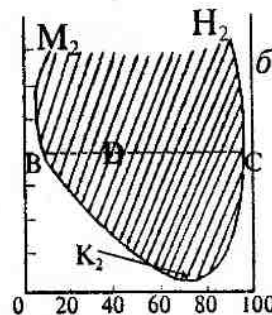
Критичною температурою розчинності називається температура, за якої склад обох рівноважних рідких фаз є однаковим.

Залежність розчинності від температури пов'язана із знаком теплового ефекту, який спостерігається при розчиненні 1 моля речовини у великій кількості її насиченого розчину (так званої остаточної теплоти розчинення). Якщо при розчиненні теплота поглинається, то, згідно з принципом Ле-Шательє, її підведення викличе процес, що послаблює зовнішній вплив на систему, тобто подальше розчинення речовини. В іншому разі підведення теплоти викличе часткове виділення розчиненої речовини, тобто зменшення її розчинності, що також послабить вплив зовнішньої дії на систему. Можлива і зміна знаку теплового ефекту із зміною температури, тобто перехід його від екзотермічного ефекту через нуль до ендотермічного ефекту, або навпаки. Відповідно до цього повинна змінитися і залежність розчинності даної речовини від температури.

Температура, °C



Вміст  $C_2H_5NH_2$ , % (мас.)



Вміст  $H_2O$ , % (мас.)

**Рис. 1.** Діаграми розчинності для рідин з обмеженою розчинністю: а - з верхньою критичною температурою розчинення; б - з нижньою критичною температурою розчинення

На діаграмах розчинності криві  $M_1K_1H_1$  та  $M_2K_2H_2$  поділяють діаграму на дві області: гомогенну та гетерогенну (штрихована область).

Рівновага в гетерогенних багатокомпонентних системах вивчається за допомогою правила фаз Гіббса:  $C = K - \Phi + 2$ , де  $C$  - кількість компонентів;  $\Phi$  - кількість фаз; 2 - кількість зовнішніх факторів, що діють на систему (тиск  $P$ , температура  $T$ ).

Склад рівноважних фаз (спряжених розчинів) знаходять за допомогою нод (BC), а їх кількісні співвідношення - за правилом важелів. Наприклад, якщо склад усієї системи в даному визначається точкою D, то

$$\frac{\text{маса розчину складу } B}{\text{маса розчину складу } C} = \frac{DC}{DB}$$

Положення критичної точки  $K_1$  (або  $K_2$ ) на діаграмі визначається згідно з правилом Алексєєва: середини нод, що розташовані між точками, які зображують склади рівноважних

фаз за різних температур, лежать на одній прямій, що йде від критичної точки.

**Порядок роботи.** Ряд ампул з відомим складом обох речовин, що досліджуються (фенол і вода), помістити у водяну баню, температура якої повільно підвищується; визначити ту температуру, за якої суміш стає однорідною (гомогенною). Для перемішування сумішей ампули періодично струшують. Після цього при постійному перемішуванні воду в стакані повільно охолоджують, пускаючи в змішувик холодну воду; відмітити температури, за яких суміші в пробірках знову стають гетерогенними. Різниця між температурами гомо- і гетерогенізації не повинна перевищувати  $1^{\circ}\text{C}$ . Середнє з одержаних значень дасть температуру, за якої досліджувані рідини розчиняються одна в одній у тому співвідношенні, в якому вони були взяті. Одержані результати досліду занести у таблицю.

№ пробірки	Склад суміші, % (мас.)		Температура, $^{\circ}\text{C}$		
	фенол	вода	гомогенізації	гетерогенізації	середня

За даними таблиці побудувати діаграму розчинності у координатах  $T_{\text{середня}}$  - склад.

Література: [21, с. 87-98; 22, с. 191-202; 23, с. 158-162].

**Робота № 3/2. Вивчення рівноваги рідина - пара у двокомпонентних системах з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані**

**Мета роботи.** На підставі одержаних експериментальних даних побудувати рівноважну діаграму температура кипіння - склад рідкої суміші (пари).

**Порядок роботи.**

1. Приготувати дев'ять сумішей двох взаєморозчинних рідин, які значно відрізняються за температурою кипіння (наприклад, бензол - ацетон, чотирихлористий вуглець - ацетон, дихлоретан - толуол, бензол - хлороформом тощо).

суміші з інтервалом у 10% (об.) готувати в сухих колбах з гнотертим корком загальним об'ємом 10 мл.

2. Для всіх сумішей, а також для чистих компонентів за допомогою рефрактометра визначити коефіцієнт заломлення. Після кожного вимірювання призму ретельно протерти фільтрувальним папером.

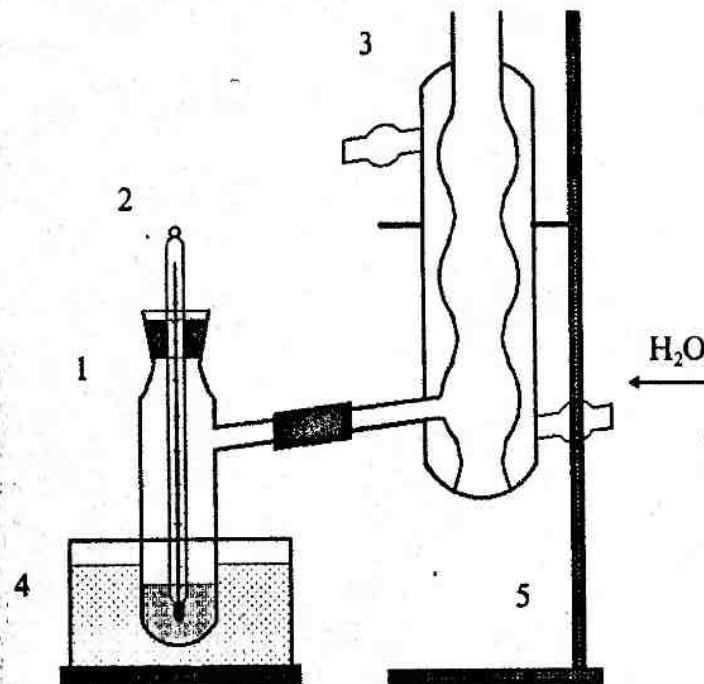


Рис. 1. Схема приладу для вимірювання температури кипіння: 1 - колба з сумішшю; 2 - термометр; 3 - холодильник; 4 - водяна баня; 5 - лабораторний штатив

3. Зібрати прилад, зображений на рис. 1, і визначити температуру кипіння сумішей. Колбу з сумішшю необхідно підігрівати на водяній або піщаній бані. Для запобігання



перегріву в колбу додати скляні капіляри. Вимірювання проводити тоді, коли температура перестане змінюватися.

4. Зібрати конденсат і визначити коефіцієнт заломлення. Оскільки склад суміші в процесі випаровування змінюється, треба відбирати перші порції конденсату. Такі досліди проводять для всіх сумішей. Конденсат відбирати за допомогою піпетки з нижньої кульки холодильника.

5. Побудувати калібрувальний графік у координатах коефіцієнт заломлення - склад суміші.

6. За допомогою калібрувального графіка визначити за одержаними значеннями коефіцієнта заломлення склад конденсату (пари) для кожної суміші.

7. Побудувати графік у координатах склад суміші - склад пари.

8. Побудувати діаграму в координатах температура кипіння - склад суміші (пари).

Література: [21, с. 99-102, 202-207, 212-215; 23, с. 158-162, 165-166].

### *Робота № 3/3. Вивчення кристалізації бінарних сумішей*

**Мета роботи.** Побудувати лінію ліквідусу та визначити температуру евтектичного перетворення сольових та металевих бінарних систем за допомогою кривих охолодження.

**Методика роботи.** Вимірювання температури при охолодженні розплаву здійснюється за допомогою термопари, яка складається з двох металевих провідників різного хімічного складу, одні кінці яких зварені і утворюють гарячий пай. Найчастіше для виготовлення термопар використовуються такі пари - хромель - алюмель (область середніх температур), мідь - константан (низькі температури), платино-платинородієвий сплав (високі температури,  $> 1000^{\circ}\text{C}$ ). Вільні кінці термопари (холодний пай) розміщуються в термостаті, в якому підтримується постійна на увесь період експлуатації температура. При розміщенні гарячого паю термопари в зоні вимірювання температури виникає термоЕРС ( $E$ ), величина

якої є пропорційною різниці температур між гарячим ( $t$ ) та холодним паями ( $t'$ ):  $E = k(t - t')$ , де  $k$  - константа пропорційності. Якщо  $t' = 0$ , то  $E = kt$ ; тому графічно залежність  $E = f(t)$  задається прямою, що проходить через початок координат (рис. 1, пряма 1). Якщо  $t' \neq 0$ , то  $E = k(t - \text{const})$ , де  $t'$  - температура холодного паю. Залежність  $E = f(t)$  у цьому випадку задається прямою 2 на рис.1. Мається на увазі, що йдеться про одну і ту саму термопару.

Для вимірювання термоЕРС використовують мілівольметр, який приєднується до термопари за допомогою мідних провідників, приварених до вільних (холодних) кінців. Перед використанням термопари її калібрують, що зводиться до побудови графіка  $E = f(t)$ . Для цього "знімають" криві охолодження для ряду речовин (не менше трьох), температури плавлення яких добре відомі. Можна використовувати такі речовини, як вода ( $0^{\circ}\text{C}$ ), олово ( $231,85^{\circ}\text{C}$ ), свинець ( $327,3^{\circ}\text{C}$ ), цинк ( $419,4^{\circ}\text{C}$ ), стибій ( $630^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{NaCl}$  ( $801^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{BaCl}_2$  ( $801^{\circ}\text{C}$ ), ніоб ( $960^{\circ}\text{C}$ ), золото ( $1063^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{CaSO}_4$  ( $1360^{\circ}\text{C}$ ). Вибрані для калібрування речовини плавлять у керамічному тиглі, в якому розміщується гарячий пай термопари в захисній трубці з кварцового скла або порцеляни, що запобігає взаємодії матеріалу термопари з розплавом (рис. 2). Для одержання кривої охолодження фіксують значення термоЕРС за допомогою мілівольметра через певний проміжок часу (1 хв); у результаті отримують криву, показану на рис. 3.

Горизонтальна ділянка кривої відповідає температурі кристалізації (плавлення). Проводячи аналогічний експеримент для кількох речовин із зазначеного вище переліку, встановимо відповідність між термоЕРС та температурою плавлення, за якою будемо калібрувальний графік у координатах  $E - t_{\text{пл}}$ . Зазначимо, що горизонтальна ділянка на рис. 3 відповідає температурі кристалізації розплаву, оскільки теплота, що при цьому виділяється, компенсує тепловідвід при охолодженні зразка.

Аналогічно інтерпретується крива охолодження застектичного сплаву, позначеного точкою 4. Зрозумілою є також крива охолодження сплаву, склад якого точно відповідає евтектичному (точка 3 на діаграмі стану).

Отже, виконання роботи зводиться до одержання кривих охолодження відповідних сплавів та чистих компонентів, побудови лінії ліквідусу за точками перегину і визначення температури евтектики.

#### Порядок роботи.

1. Приготувати п'ять сумішей двокомпонентної системи у вагових співвідношеннях, вказаних викладачем.

2. Отримати криві охолодження для чистих компонентів і сумішей та побудувати їх на міліметровому папері в координатах  $E (mB) = f(\tau) (xв)$ .

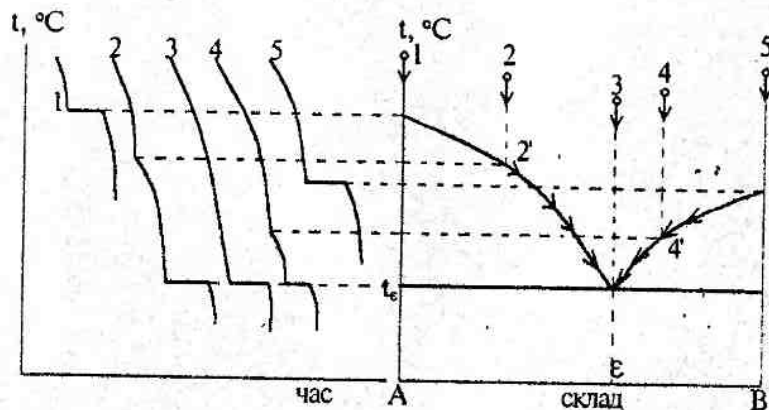


Рис. 4. Криві охолодження та діаграма стану з евтектикою

1. За допомогою калібрувального графіка терморпарі та отриманих кривих охолодження визначити температуру кристалізації чистих компонентів, евтектичну температуру та

температуру початку кристалізації для кожної суміші і порівняти їх з літературними даними.

2. За отриманими даними побудувати лінію ліквідусу для системи, що досліджується, в координатах  $t, °C$  - склад суміші, (мас.).

Література: [25, с. 156-159, 171-180, 189-194; 24, с. 170-176, 180-181; 22, с. 223-238].

#### Робота № 3/4. Дослідження рівноваги рідина - рідина в трикомпонентній системі з однією областю розшарування

**Мета роботи.** Визначити взаємну розчинність трьох рідин, пари спряжених розчинів та побудувати діаграму стану трикомпонентної системи з обмеженою взаємною розчинністю.

**Методика роботи.** Особливо часто серед трикомпонентних сумішей зустрічаються системи, в яких дві рідини мають обмежену взаємну розчинність, а третя рідина необмежено розчинюється з кожною із перших двох. Для таких систем з однією областю розшарування діаграма розчинності за сталих тиску і температури має вигляд, зображений на рис. 1.

Крива розшарування MLN (бінодальна крива) поділяє діаграму на дві частини - гетерогенну (заштриховану) і гомогенну. Кожна фігуративна точка, що знаходиться в гетерогенній області (області розшарування), відповідає системі, що складається з трьох рівноважних рідких фаз, кожна з яких вміщує три компоненти. Точка L відповідає системі, в якій склад обох рідких фаз є однаковим. Ця точка називається критичною точкою розчинності. Область діаграми, що лежить над кривою MLN, відповідає гомогенній системі, кожна фігуративна точка, що лежить в цій області, - однофазній трикомпонентній системі.

**Порядок роботи.** Взаємну розчинність трьох рідин визначають шляхом додавання до бінарних сумішей різного складу (з необмеженою розчинністю двох компонентів) третього компонента до помутніння розчину. Поява каламуті вказує на утворення другої рідкої фази.

Провести дві серії дослідів: додати до суміші А і С компонент В, а до суміші В і С - компонент А. У роботі використовуються А - ацетон, С - оцтова кислота, В - вода. Готувати бінарні суміші вищенаведеного складу в таких об'ємних співвідношеннях: 1:9; 2:8; 3:7; 4:6; 5:5; 6:4; 7:3; 8:2; 9:1.

Загальний об'єм кожної бінарної суміші повинен становити 10 мл.

Приготовлені бінарні розчини титрувати третім компонентом до появи каламуті. Об'єми перерахувати в масові ( $m_i = V\rho_i$ , де  $\rho_i$  - густина відповідного компонента), або в мольні одиниці ( $V = M/\rho$ ), визначити загальну масу (або  $\Sigma$  молів) суміші в момент розшарування і масові (мольні) частки компонентів А, В і С у кожній рівноважній суміші.

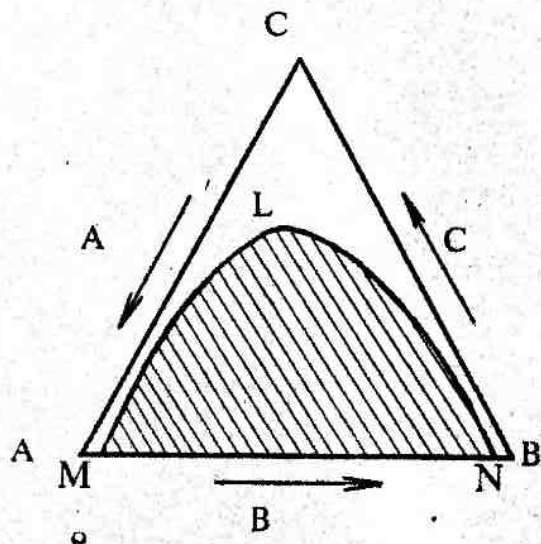


Рис. 1. Діаграма розчинності трьох рідин з однією областю розшарування.

Результати дослідів занести у таблиці за формою:

Речовина	Молекулярна маса $M$	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Молярний об'єм $V=M/\rho$ , см <sup>3</sup> /моль
H <sub>2</sub> O			
H <sub>2</sub> COOH			
H <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>			

Кількість компонента						Сума моль	Молярні частки			
CH <sub>3</sub> COOH		H <sub>2</sub> O		CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>			CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	
см <sup>3</sup>	моль	см <sup>3</sup>	моль	см <sup>3</sup>	моль					

Згідно з експериментальними даними побудувати трикутну діаграму взаємної розчинності трьох рідин.

Література: [25, с. 156-180, 188-189; 22, с. 207-212, 219-223; 24, 167-180].

#### 4. ХІМІЧНА РІВНОВАГА ТА ТЕРМОХІМІЯ

Тепловий ефект хімічної реакції. Закон Гесса. Теплоти утворення та горіння речовин. Стандартні ентальпії. Залежність теплових ефектів від температури, формула Дрехгофа.

Зміна енергій Гіббса та Гельмгольца протягом хімічного процесу. Рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа. Закон зсуву. Константа рівноваги та способи її виразу ( $K_p$ ,  $K_c$ ,  $K_x$ ). Розрахунки складу рівноважних сумішей для хімічних реакцій. Константа рівноваги в неідеальних системах.

Залежність константи рівноваги від температури, рівняння Дюбара та ізохори хімічної реакції. Інтегрування рівняння Дюбара, розрахунки хімічної рівноваги за різних температур. Метод Тьомкіна - Шварцмана.

Зміщення рівноваги, принцип Ле-Шательє.



Гетерогенні хімічні рівноваги та особливості їх опису.  
Література: [1-7, 9-11].

#### Робота № 4/1. Визначення теплоти гідратації $\text{CuSO}_4$

**Мета роботи.** Вивчити методику і можливості калориметричних досліджень та експериментально визначити тепловий ефект гідратування  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (або іншого гідрату) з  $\text{CuSO}_4$  і  $\text{H}_2\text{O}$  за реакцією:  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \Delta H_{\text{гидр}}$ .

#### Порядок роботи.

1. Зібрати й підготувати до роботи калориметричну установку.

2. Визначити середню теплоємність калориметричної системи як описано нижче.

3. Експериментально визначити мольні теплоти розчинення безводного  $\text{CuSO}_4$  та його кристалогідрату у двох послідовних дослідах.

4. За різницею теплот розчинення  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CuSO}_4$  обчислити  $\Delta H_{\text{гидр}}$  сульфату міді в Дж/моль.

5. За законом Гесса знайти  $\Delta H_{\text{гидр}}$  за довідниковими даними, отриману величину порівняти з експериментальною.

6. Обчислити відносну і абсолютну похибки у визначенні  $\Delta H_{\text{гидр}}$ .

7. Усі дані калориметричних спостережень та результати обчислень навести в протоколі і подати у вигляді таблиць та відповідних графічних залежностей.

На робочому столі зібрати калориметричну установку (рис.1). Перевірка її готовності до роботи і попередній запуск на 10-15 хв здійснюються під наглядом викладача або інженера практикуму.

Термохімічне дослідження розпочинають з визначення теплоємності системи (сталого калориметру  $C$ ), що являє собою кількість тепла, необхідного для нагрівання (або охолодження) на  $1^\circ\text{C}$  повністю готової до дослідження калориметричної системи. До складу калориметричної системи входять усі частини

калориметра, що беруть участь в теплообміні: внутрішній стакан (1), термометр Бекмана (2); ампула з наважкою солі (3), оплотужений нагрівач (4), мішалка (5), а також певна кількість води, що знаходиться в стакані. Теплоємність калориметричної системи визначають за співвідношенням:

$$C = \frac{\Delta H}{\Delta t}, \text{ Дж}/^\circ\text{C}, \quad (1)$$

$\Delta H$  визначають за формулою Джоуля - Ленца

$$\Delta H = IU\tau, \text{ Дж}. \quad (2)$$

У формулах (1) та (2)  $\Delta t$  - зміна температури,  $^\circ\text{C}$ ;  $I$  - сила струму, що проходить через нагрівач (4),  $\text{A}$ ;  $U$  - напруга,  $\text{V}$ ;  $\tau$  - час проходження струму через нагрівач,  $\text{с}$ . Розрахунок сталої калориметра здійснюється за співвідношенням

$$C = \frac{IU\tau}{\Delta t}, \text{ Дж}/^\circ\text{C}. \quad (3)$$

Електричну схему нагрівача для визначення теплоємності калориметричної системи наведено на рис.2. Опір нагрівача (1) вибирають таким, щоб швидкість нагрівання не перевищувала  $1,0^\circ\text{C}$  протягом 3-4 хв. Джерелом електроенергії може бути акумуляторна батарея, так і випрямляч (2) напругою 4-6  $\text{V}$ . Величину струму регулюють реостатом (5), а вимірюють амперметром (3). Для вимірювання напруги на затискачах нагрівача використовують вольтметр (4). Перемикачем (6) вмикають нагрівач і одночасно включають секундомір.

Виконання калориметричного дослідження розпочинають з підготовки калориметра до роботи. У двоар (або стакан) наливають 400-500  $\text{ml}$  води, температура якої близька або рівня кімнатній. Для того, щоб утворились розчини однакової концентрації, зважують дві порції по 10  $\text{g}$  ретельно зтертого в порошок  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  з точністю не вище  $10^{-3}$ .



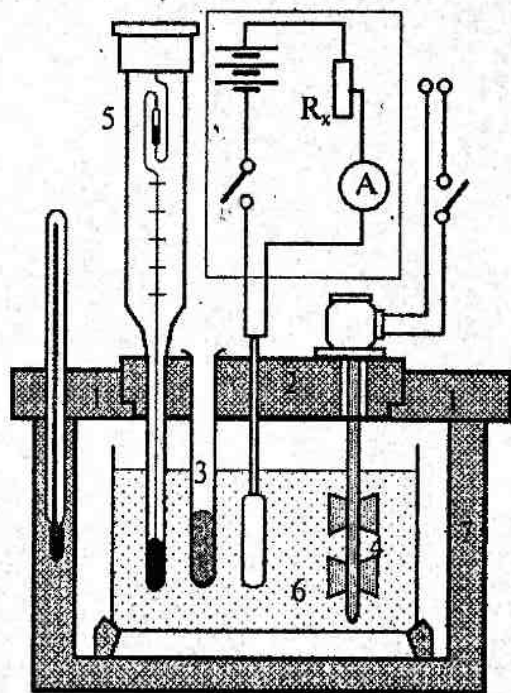


Рис. 1. Принципова схема калориметра: 1 - кришка зовнішня; 2 - кришка внутрішня; 3 - ампула; 4 - мішалка; 5 - термометр Бекмана; 6 - посудина Дюара; 7 - зовнішня екзотермічна оболонка (штатив)

Першу з них всипають у висушену і заздалегідь зважену ампулу з корком і знову зважують для точного визначення маси солі. Після цього заправлену ампулу вміщують в окремий отвір кришки калориметра. Другу порцію солі нагрівають у тиглі на електроплитці, поки не видалиться вся кристалізаційна вода і сіль не стане білою.

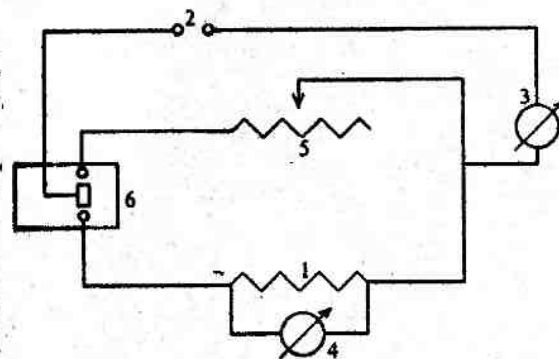


Рис. 2. Електрична схема нагрівача калориметра: 1 - нагрівач; 2 - акумуляторна батарея; 3 - амперметр; 4 - вольтметр; 5 - реостат (трениувальний опір); 6 - перемикач

Слід мати на увазі, що вся кристалізаційна вода виділяється при температурі 258°C. За  $t > 258^\circ\text{C}$  має місце частковий розклад сульфату міді на  $\text{CuO}$  і  $\text{SO}_3$ . Ще неохоложену сіль переливають в другу ампулу і також закривають корком. Якщо за такою пробою визначатиметься  $\Delta H_{\text{роз. CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$ , то за такою ж пробою визначатиметься  $\Delta H_{\text{роз. CuSO}_4}$  за рівнянням

$$\Delta H_{\text{роз. CuSO}_4} = N \cdot \Delta t \frac{M}{g}, \quad (4)$$

де  $M$  - молекулярна маса розчиненої солі;  $g$  - її наважка, г. Температуру гідратування сульфату міді  $\Delta H_{\text{гідр}}$  відповідно до закону Гесса визначають як різницю між теплою розчинення кристалогідрату сульфату міді та теплою розчинення безводної солі

$$\Delta H_{\text{гідр. CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \Delta H_{\text{роз. CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{роз. CuSO}_4} \quad (5)$$

Через 10-15 хв, коли запрацювала мішалка і усталилась температура калориметричної системи, розпочинають відлік температури за термометром Бекмана з точністю не гірше 0,002

-  $0,003^{\circ}\text{C}$  (це п'ята або третя частина найменшої поділки, яку можна зафіксувати за допомогою лупи через 0,5-1 хв) (залежио від швидкості процесу) за допомогою секундоміра. Перед початком роботи термометр Бекмана<sup>1</sup> задалегідь відрегульовують (під наглядом інженера) на вимірювання очікуваної зміни температури як при нагріванні (екзотермічний процес), так і при охолодженні (ендотермічний процес) шляхом переміщення деякої кількості ртуті між резервуарами термометра. З урахуванням кінетики теплообмінних процесів калориметра з навколишнім середовищем і для точного визначення зміни температури під час розчинення солі або іншої реакції дослід поділяється на три стадії (див. табл. 1, 2):

а) *попередня* - розпочинається через 11 - 16 хв після вмикання мішалки і продовжується до того часу, поки не встановиться рівномірний хід зміни температури, тобто коли на кожні 0,5 - 1 хв  $\Delta t/\Delta t$  не стане однаковим. Як правило, цей період досліду не перевищує 10 хв;

б) *головна* - розпочинається через 11 хв, коли вмикається нагрівач. У цей час за допомогою спеціального бойка (скляна паличка з гострим кінцем) швидко розбивають ампулу для перенесення солі у воду. Запис показників термометра продовжується 3 - 5 хв, тобто до 13 - 15-ої хвилини, коли остання точка лягає на пряму, що проходить через усі точки заключного періоду;

в) *заклучна* - розпочинається після закінчення головного (16-та хвилинка) і продовжується ще 10 хв (по 25-ту хвилину). Протягом цього часу завершується реакція гідратації солі, а процес розчинення солі або також закінчується, або переходить у стаціонарну стадію. За даними проведених вимірювань температура - час, що занесено до табл. 1, 2 для кожної з п'яти серій, будують графіки, необхідні для визначення стрибків температури  $\Delta t$ : три - для визначення

<sup>1</sup>Детально термометр Бекмана та порядок роботи з ним описано в роботі № 2/1.

середнього значення сталої калориметра і по одному - для розчинення безводного  $\text{CuSO}_4$  та  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Схему такої графічної побудови для екзотермічних процесів введено на рис. 3.

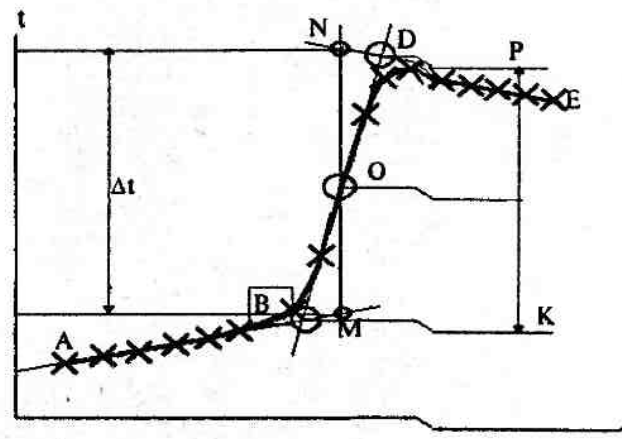


Рис. 3. Графічне визначення температури під час калориметричного досліду

Після нанесення усіх дослідних точок однієї серії на міліметровий папір отримуємо криву ABDE. Відрізок AB відповідає підготовчій стадії (10 хв), BD - головній (5 хв) і DE - заключній (10 хв). Для графічного визначення величини стрибка температури необхідно знайти середину O кривої ABDE перетином прямолінійних відрізків AB, BD і DE. При цьому на їх перетині знайдемо дві точки - P і K. Розділивши на дві рівні частини відстань між точками P і K по ординаті, знаходимо середину кривої (точка O). Провівши через неї вертикаль MN до перетину з продовженням відрізків AB і DE на ординату, отримаємо величину  $\Delta t$ , пропорційну значенню екзотермічного ефекту калориметричного досліду. Згідно з формулою (3), максимальне значення відносної похибки при

визначенні сталої калориметричної системи визначається за рівнянням:

$$\frac{\Delta C}{C} = 2 \left[ \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta \tau}{\tau} + \frac{\Delta(\Delta t)'}{\Delta t} \right] \quad (6)$$

де  $\Delta C$  - абсолютна похибка визначення теплоємності калориметричної системи;  $\Delta I$  та  $\Delta U$  - ціна найменшої поділки шкали ампер- і вольтметра, відповідно;  $\Delta t'$  і  $\Delta \tau$  - найменші значення температури ( $^{\circ}\text{C}$ ) і часу (с), що фіксуються за термометром Бекмана і секундоміром. Похибку вимірювання інтегрального теплового процесу, що досліджується, знаходять за рівнянням:

$$\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{\Delta C}{C} + \frac{\chi(\Delta t)'}{\Delta t} + \frac{\chi(\Delta g)}{\Delta g} \quad (7)$$

де  $g$  - наважка солі, що зважена на технічних терезах з точністю  $\Delta g$ .

**Примітка.** Зважування на технічних терезах наважки масою 10 г з точністю  $\pm 10^{-3}$  дає похибку 0,02%; якщо дослід продовжується до 5 хв, то можна отримати кінцевий результат з похибкою не гірше 1,0%.

Основним фактором, що впливає на величину похибки у визначенні  $\Delta H_{\text{дсп}}$ , є точність вимірювання температури. Справді, якщо за допомогою термометра Бекмана обчислюють значення температури з точністю  $\pm 0,003^{\circ}\text{C}$ , а при графічному визначенні  $\Delta t$  ця величина зростає майже вдвічі (наприклад,  $\pm 0,005^{\circ}\text{C}$ ), то за найбільш сприятливих умов, коли  $\Delta t = 0,5^{\circ}\text{C}$ ,

$$\frac{\chi(\Delta t)'}{\Delta t} = \frac{2 \cdot 0,005}{0,5} = 0,02 \quad (\text{або } 2\%)$$

Із зменшенням наважки досліджуваної речовини величина ефекту  $\chi$  зменшується і, наприклад,  $\Delta t = 0,1^{\circ}\text{C}$ . Тепер величина похибки становить вже 10%. Отже, у першому випадку величина сумарної похибки в знаходженні результату

становитиме 3%, а в другому - 11%, а з урахуванням точності визначення сталої калориметра максимальна похибка у визначенні теплового ефекту зростає ще на 5-10%.

Протокол калориметричного дослідження повинен містити такі даності:

1. Мета, завдання, короткий зміст калориметричного дослідження. Основні рівняння.
2. Необхідні рисунки і схеми експериментальної установки.
3. Вихідні дані й кінцеві результати, що має бути зведено в таблиці за типом табл. 1 і 2.
4. Основні формули і схеми розрахункових операцій.
5. Графічні зображення і визначення.
6. Використані літературні дані.
7. Результати оцінки похибки вимірювань.
8. Висновки

Таблиця 1. Дані попередні й отримані в процесі визначення  $C$

Загальні дані	$\tau$ , хв	Хід зміни температур	$\tau$ , хв	Хід зміни температур	$\tau$ , хв	Хід зміни температур
	Перша серія					
Об'єм води, мл	1		11		16	
Маса порожньої ампули з розчином $\Gamma$	2		12		17	
	3		13		18	
	4		14		19	
В сам. але з наважкою $\Gamma$	5		15		20	
наважка кристалогідрату солі, $\Gamma$	6				21	
	7				22	
	8				23	
	9				24	
	10				25	
Друга серія						
Маса другої ампули з розчином $\Gamma$	16		26		31	
	17		27		32	
	18		28		33	
В сам. але з безводною солі $\Gamma$	19		29		34	
	20		30		35	
	21				36	
наважка безводної солі, $\Gamma$	22				37	
	23				38	
	24				39	
Друга $\Gamma$	25				40	
Третя серія						
Сила струму, А	31		41		46	
Час струму, хв	32		42		47	
	33		43		48	
	34		44		49	

Загальні дані	$t$ , хв	Хід зміни температур	$t$ , хв	Хід зміни температур	$t$ , хв	Хід зміни температур
	$C^{(1)} = \dots$	35		45		50
$C^{(2)} = \dots$	36				51	
$C^{(3)} = \dots$	37				52	
$C$	38				53	
	39				54	
	40				55	

Таблиця 2. Визначення зміни температури калориметра при розчиненні безводної солі та її кристалогідрату

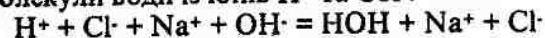
	Стадія					
	Попередня (10 хв)		Головна (3-5 хв)		Заключна (10 хв)	
	$t$ , хв	хід зміни температур	$t$ , хв	хід зміни температур	$t$ , хв	хід зміни температур
Безводна сіль. Маса, $g =$	46		56		61	
	47		57		62	
	48		58		63	
	49		59		64	
	50		60		65	
	51				66	
	52				67	
	53				68	
	54				69	
	55				70	
Кристалогідрат солі. Маса, $g =$	16		26		31	
	17		27		32	
	18		28		33	
	19		29		34	
	20		30		35	
	21				36	
	22				37	
	23				38	
	24				39	
	25				40	

Література: [25, с. 139-140].

**Робота № 4/2. Визначення теплоти нейтралізації калориметричним методом**

**Мета роботи.** Визначити теплоту реакції нейтралізації соляної кислоти лугом методом калориметрії.

**Методика роботи.** Дослідним шляхом показано, що нейтралізація 1 моль-екв. будь-якої сильної кислоти сильною основою в розведених розчинах завжди супроводжуються майже одним і тим самим екзотермічним тепловим ефектом, дорівнює 56,9 кДж/моль-екв. З позиції теорії електrolітичної дисоціації даний факт пояснюється тим, що в розведених розчинах реакція нейтралізації зводиться лише до з'єднання молекули води із іонів  $H^+$  та  $OH^-$ :

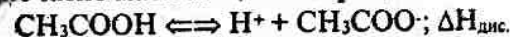


які в іонній формі



Якщо ж нейтралізується слабка кислота сильною основою, то навпаки, тепловий ефект може бути як більшим, так і меншим від величини 56,9 кДж/моль-екв. Це пов'язано з тим, що ступінь дисоціації таких кислот або основ є незначним і процес нейтралізації одночасно супроводжується процесом дисоціації слабкої кислоти (основи) на іони. Тому  $\Delta H_{нейтр.} = -56,9 + \Delta H_{дис.}$  Дж/моль-екв.

Наприклад, для випадку нейтралізації розчину слабкої соляної кислоти розчином сильної основи (NaOH), будуть одночасно мати місце такі процеси:



$$\Delta H = \Delta H_{дис.} + \Delta H_{нейтр.}$$

**Порядок роботи.** При змішуванні розчинів кислоти і лугу, поряд з нейтралізацією, йде розведення розчину. Тепловий ефект, який визначається при проведенні досліду ( $\Delta H$ ), є сумарною величиною

$$\Delta H = \Delta H_{нейтр.} + \Delta H_{розб. луку} + \Delta H_{розб. к-ти}$$

Для нейтралізації беруть невеликий надлишок основи, щоб повністю нейтралізувати кислоту. Якщо вихідна концентрація



кислоти є в декілька разів більшою за концентрацію лугу, то величиною  $\Delta H_{\text{розб. лугу}}$  можна знехтувати і прийняти, що

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр.}} + \Delta H_{\text{розб. к-ти}} \quad (1)$$

Опис калориметричного пристрою і порядок роботи з ним наведено у роботі № 4/1. Спочатку, як завжди, визначається стала калориметра  $C$ .

Для проведення експерименту треба приготувати 4 н розчин кислоти і знайти теплоту її розведення в калориметрі. При цьому в зважену ампулу з пробійником внести 15 мл такого розчину і знайти його масу за різницею маси ампули з кислотою і без неї. Розрахувати точний об'єм  $V$  кислоти за її густиною. У калориметричну склянку налити 350 мл дистильованої води, зібрати калориметр, помістити ампулу у відповідний отвір кришки. Провести дослід так, як це описано в роботі № 4/1.

Теплоту розведення 1 моль-екв. кислоти розрахувати за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{розб. к-ти}} = \frac{C}{\Delta t \cdot N} \quad (2)$$

де  $N$  - нормальність кислоти.

Після цього калориметр розібрати і промити всі його частини дистильованою водою. У калориметричну склянку налити 350 мл 0,2 н розчину КОН. Взяти таку саму наважку кислоти, як при визначенні теплоти її розведення, і провести дослід аналогічно попередньому. За рівнянням (2) розрахувати сумарний тепловий ефект. За рівнянням (1) обчислити  $\Delta H_{\text{нейтр.}}$ . Значення  $\Delta H_{\text{розб. к-ти}}$  треба визначити з урахуванням сумарної теплоти нейтралізації, що спостерігається в експерименті (реакція ендотермічна).

Література: [ 20-23].

### Робота № 4/3. Визначення теплоти реакції окиснення

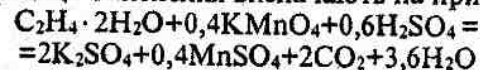
Мета роботи. Визначити теплоту окиснення щавлевої кислоти.

**Методика роботи.** Для визначення теплоти реакції окиснення (чи будь-якого іншого процесу) необхідно знати так само сталу калориметра  $C$ . Ця величина являє собою суму теплоємностей усіх частин приладу, сумарну теплоємність системи. За фізичним змістом це кількість теплоти, необхідної для нагрівання на  $1^\circ\text{C}$  калориметра і усіх його частин, що беруть участь в теплообміні:  $Q = C \Delta t$ .

Для визначення  $C$  у даній роботі використовується електричний метод. Принцип його полягає в тому, що в калориметр через електронагрівач пропускають електричний струм протягом суворо визначеного часу ( $\tau$ , с). Вимірюють струм ( $I$ , А) та падіння напруги у нагрівачі ( $U$ , В). Розраховуються за допомогою приладів. Спостерігають зміну температури. Кількість виділеної теплоти розраховують за законом Джоуля:  $Q = IU\tau$ .

Якщо тепер у цьому калориметрі провести основний хімічний процес, його тепловий ефект ( $Q$ ) можна розрахувати за рівнянням:  $Q = C\Delta t$ , де  $\Delta t$  - дійсна зміна температури в цьому процесі.

Теплоту реакції окиснення визначають на прикладі реакції:



**Порядок роботи.** Підготувати прилад для проведення роботи (опис калориметра наведено у роботі № 4/1). Підключити термостат. Відміряти (піпеткою) в калориметричний стакан 50 мл води, 50 мл 30%-ного розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та 50 мл 5%-ного розчину  $\text{KMnO}_4$ .

На технічних терезах зважити 0,2 - 1,0 г (г) щавлевої кислоти, перенести в зважену на аналітичних терезах ампулу і зважити на аналітичних терезах з точністю до 0,001 г. Закріпити ампулу в кришці термостата.

Встановити в термостаті калориметричний стакан з розчинами  $H_2SO_4$  та  $KMnO_4$ . Закріпити так, щоб ртутний резервуар термометра Бекмана був повністю вкритий водою.

Почати запис температури через кожні 30 с з точністю до  $0,002^\circ C$ . Зробити 10-11 відліків. Записавши час останнього відліку і не припиняючи запис температури, увімкнути електричний струм на 2-3 хв. Починаючи з моменту проходження струму відбувається нерівномірна зміна температури, яка триває деякий час після проходження струму і поступово переходить у рівномірну. Відліки температури нанести на графік температура - час. Зміну температури визначити графічним методом, як це описано в роботі № 4/1. Дослід з визначення сталої калориметра проводити тричі.

Охолодити калориметричний стакан до початкової температури, витримати 5-10 хв і почати запис температури, як у попередньому досліді. На 11-му відліку розбити пробійником ампулу (пробійник одразу вийняти), продовжуючи запис температури. Визначити графічно  $\Delta t$ .

Розрахувати молярну теплоту окиснення ( $Q$ ) за рівнянням:  $Q = C \Delta t M/g$ , де  $M$  - молекулярна маса щавлевої кислоти;  $g$  - наважка щавлевої кислоти.

Література: [25, с. 142-143].

#### Робота № 4/4. Дослідження рівноваги хімічної реакції

**Мета роботи.** Дослідити рівновагу реакції  $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$  за сталої температури (в інтервалі  $350 - 500^\circ C$ ), експериментально визначити константу рівноваги реакції й порівняти її із значенням, розрахованим за допомогою термодинамічних методів.

**Методика роботи.** Константа рівноваги означеної реакції записується як

$$K_p = \frac{P_{CO} P_{CO_2}}{P_{CO_2} P_{H_2}} \quad (1)$$

Якщо вихідна газова суміш містить  $a_1$  молів  $CO$  і  $b_1$  молів  $H_2$  після встановлення рівноваги ступінь перетворення діоксиду вуглецю дорівнює  $\alpha$ , то рівноважна газова суміш має такий склад:

Діоксид вуглецю,  $CO_2 - a_1(1 - \alpha)$ , моль

водень,  $H_2 - b_1 - a_1 \cdot \alpha$ , моль

водяна пара,  $H_2O - a_1 \cdot \alpha$ , моль

оксид вуглецю,  $CO - a_1 \cdot \alpha$ , моль.

Загальна кількість молів у ході реакції не змінюється і дорівнює  $a_1 + b_1$ . З цієї ж саме причини константи рівноваги  $K_p$  і  $K_c$  дорівнюють одна одній, отже, будь-яку з них, зокрема і  $K_p$ , можна виражати як через парціальні тиски, так і через частки, або навіть через кількості молів реагентів, що знаходяться в певному об'ємі рівноважної газової суміші. Отже, константу рівняння (1) можна записати:

$$K_p = \frac{a_1 \alpha^2}{(1 - \alpha)(b_1 - a_1 \alpha)} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \left( \frac{b_1 - a_1 \alpha}{a_1} \right)} \quad (2)$$

Ступінь перетворення діоксиду вуглецю визначається методом аналізу вихідної й рівноважної газової суміші на вміст  $CO$  і розраховується за формулою:

$$\alpha = \frac{a_1 - a_2}{a_1} \quad (3)$$

де  $a_1$  і  $a_2$  - вміст діоксиду вуглецю в рівних за об'ємом вихідній і рівноважній газових сумішах відповідно. Співвідношення часток водню і діоксиду вуглецю у вихідній суміші визначається співвідношенням швидкостей, з якими ці газу входять у реактор

$$\frac{b_1}{a_1} = \frac{U_{H_2}}{U_{CO_2}} \quad (4)$$

Схему пристрою для вивчення рівноваги реакції наведено на рис. 1.

Вуглекислий газ надходить з балона 1 через вентиль 2 і редуктор 3. Водень одержують електролітично в електролізері 27, що живиться від випрямляча 28. Швидкості кожного з газів стабілізують за допомогою маностатів 4 і 25, пропускають через осушуючі склянки 7 та 24, регулюють за допомогою кранів 9 і 17 і вимірюють реометрами 8 і 20. Вихідна суміш газів ( $H_2 + CO_2$ ) через триходовий кран 16 надходить у реактор 18, заповнений катализатором (хромонікелевим).

Необхідна в реакторі температура забезпечується за допомогою електропечі і встановлюється шляхом підбору відповідної напруги трансформатором 19 та вимірюється термопарою, гарячий пай якої знаходиться в реакторі. Термопару приєднано до вимірювального приладу 21.

З реактора газова суміш виходить через вузький капіляр, що забезпечує швидке її охолодження і заморожування того складу, що був рівноважним за більш високої температури в реакторі. Далі через триходові крани 13 і 14 газ надходить на аналіз у поглинальні склянки 12, заповнені розчином  $Ba(OH)_2$ . Вихідна газова суміш на аналіз подається через триходові крани 14 і 16 поза реактором.

#### Порядок роботи.

1. Перед початком роботи слід перевірити пристрій на герметичність. Для цього через пристрій починають пропускати водень і вуглекислий газ з довільною швидкістю.

Газ має проходити через реактор 18 і поглинальні склянки 12. Температура в реакторі під час перевірки на герметичність не повинна змінюватись. Потім гумову трубку після промивних склянок 12 перетискають. Ознакою герметичності є відсутність пробулькування газу в промивних склянках, а також показання реометрами нульової швидкості. Газу при цьому надходять в атмосферу через маностати 4 і 25.

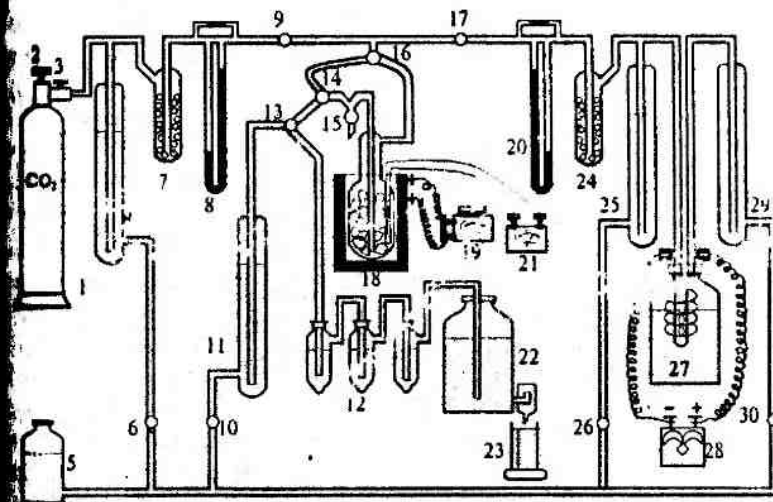


Рис. 1. Схема пристрою для дослідження хімічної рівноваги в реакції між діоксидом вуглецю і воднем (пояснення в тексті)

Калібрування реометрів виконується заздалегідь. Бу-  
ється калібрувальні графіки в координатах "швидкість газу  
мл/хв) - різниця рівнів рідини в колінах реометра  $\Delta h$  (мм)".  
час калібрування реометра 8 за вуглекислим газом подача  
ню через пристрій перекривається краном 17. Вуглекислий  
пропускається через крани 14 і 16 поза реактором - через  
13, промивні склянки 12 і посудину Бойля-Маріотта 22.  
струкція посудини Бойля-Маріотта забезпечує рівність  
мів газу, що надходить до неї, та рідини, що з неї витікає,

посудину Бойля-Маріотта 22 разом з циліндром 23 може бути  
інено бюреткою з пристроєм знизу для подачі піни водного  
нину ПАР; швидкість газу при цьому визначають за часом  
ходження плівки від нижньої позначки бюретки до верхньої.



незалежно від кількості рідини у посудині. Перед початком вимірювань за допомогою крана 9 встановлюється певна різниця рівнів  $\Delta h$  рідини в реометрі 8 і вичікується деякий час для встановлення стаціонарності протікання газу. Потім визначається швидкість його протікання шляхом вимірювання об'єму рідини, що збирається в циліндрі 23 за час, точно встановлений за секундоміром. Такі визначення виконуються за різних  $\Delta h$ , після чого будується вказаний вище графік. Калібрування реометра 20 за воднем проводиться аналогічно. Кран 9 при цьому повинен бути закритим, а регулювання швидкості газу здійснюють за допомогою крана 17.

3. Аналіз вихідної й рівноважної газових сумішей проводять на вміст  $\text{CO}_2$ . З цією метою в першому випадку газ на аналіз подають через крани 14 і 16 поза реактором, у другому випадку - через реактор, де встановлено задану температуру. Аналіз здійснюють шляхом поглинання  $\text{CO}_2$  титрованим розчином  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , відомі кількості якого (по 50 мл) залиті в поглинальні склянки 12. Кількість поглинутого  $\text{CO}_2$  визначають за різницею об'ємів розчину соляної кислоти, витраченої на нейтралізацію однакової кількості розчину  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  до пропускання через нього газової суміші й після цього.

4. Послідовність здійснення операцій при вмиканні пристрою та проведення експерименту:

4.1. Підняти склянку 5, працюючи кранами 6, 10, 26 і 30, заповнити маностат 4, набрати невеликі кількості води в маностати 11, 25, 29. Закрити крани 9 і 17.

4.2. Вимикачем випрямляча 28 включити електролізер 27. Спостерігаючи за рівнем електроліту в катодних і анодних просторах, поступово заповнити маностати 25 і 29. Цю операцію вважати завершеною після досягнення стаціонарного режиму роботи електролізера, що характеризується проходженням водню і кисню через маностати в атмосферу і збереженням постійними рівнів електроліту в катодному і анодному просторах.

4.3. Відкрити вентиль 2 на балоні з вуглекислим газом і за допомогою редуктора 3 встановити потрібну швидкість газу, спостерігаючи за його проходженням через маностат 4.

4.4. Газова суміш після крана 13 може спрямовуватися або в помивні склянки 12, або в маностат 11. Рівень води в маностаті повинен бути підібраний таким, щоб зміна краном напрямку подачі газу не впливала на його швидкість (змінність показань реометрів). З цієї самої причини об'єм розчину  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  у склянках при проведенні аналізу газу і об'єми води в цих самих склянках при калібруванні реометрів в цих дослідах повинні бути сталими.

4.5. Виконати операції з калібрування реометрів й аналізу вихідної газової суміші на вміст  $\text{CO}_2$  за вказаних викладачем швидкостей водню і вуглекислого газу відповідно до того, що було викладено вище.

4.6. Встановити крани 14 і 16 таким чином, щоб газова суміш проходила через реактор 17. Увімкнути нагрівання печі й домогтися встановлення в реакторі температури, заданої викладачем. Повторювати аналіз реакційної суміші на  $\text{CO}_2$  до досягнення сталості результатів. Після цього треба повторити аналіз вихідної газової суміші і знову проаналізувати рівноважну суміш. У разі незбігу результатів повторних аналізів з попередніми треба продовжити по черзі аналізи вихідної й рівноважної газових сумішей до одержання таких результатів, що відтворюються.

4.7. Воду, що збирається у відгалуженні 15, треба періодично зливати.

5. Послідовність здійснення операцій при вимиканні пристрою:

5.1. Вимкнути нагрівання печі і охолодити реактор, не припиняючи пропускання через нього газової суміші.

5.2. Злити воду з маностата 11.

5.3. Обережно, спостерігаючи за рівнем електроліту в електролізері та показаннями реометрів, знизити рівень води в маностатах 4, 25, і 29 до мінімально можливого.



5.4. Вимкнути електролізер. Закрити редуктор 3 і вентиль 2 на балоні з вуглекислим газом. Повністю відкрити крани 6, 26 і 30 та злити воду з маностатів.

**Обробка одержаних результатів.** Якщо позначити через  $V_0$ ,  $V_1$  та  $V_2$  об'єми розчину  $\text{HCl}$ , що витрачаються на нейтралізацію взятої кількості  $\text{Ba(OH)}_2$ , на нейтралізацію такої самої кількості  $\text{Ba(OH)}_2$  після пропускання через неї вихідної газової суміші протягом  $\tau$  хв і на нейтралізацію такої самої кількості  $\text{Ba(OH)}_2$  після пропускання через неї рівноважної газової суміші протягом такого самого відрізка часу, тоді:

$$a_1 = C_{\text{HCl}} (V_0 - V_1) \text{ моль,}$$

$$a_2 = C_{\text{HCl}} (V_0 - V_2) \text{ моль,}$$

$$\alpha = \frac{a_1 - a_2}{a_1} = \frac{V_2 - V_1}{V_0 - V_1}$$

Після підстановки цього значення  $\alpha$  у рівняння (2) з урахуванням співвідношення (4) отримаємо

$$K_p = \frac{(V_2 - V_1)^2}{(V_0 - V_2) \left[ \frac{U_{\text{H}_2}}{U_{\text{CO}_2}} (V_0 - V_1) - (V_2 - V_1) \right]}$$

За бажання внести поправку на вологість вихідного водню розрахунок можна вести за рівнянням

$$K_p = \frac{(V_2 - V_1) \left[ 0,03 \frac{U_{\text{H}_2}}{U_{\text{CO}_2}} (V_0 - V_1) + (V_2 - V_1) \right]}{(V_0 - V_2) \left[ 0,97 \frac{U_{\text{H}_2}}{U_{\text{CO}_2}} (V_0 - V_1) + (V_2 - V_1) \right]}$$

Чисельні коефіцієнти в цьому рівнянні відповідають температурі 298 К, за якої тиск насиченої водяної пари дорівнює 23,8 Тор, або 0,03 атм.

Звіт про роботу повинен включати термодинамічний розрахунок константи рівноваги і порівняння експериментальних і розрахованих значень  $K_p$ .

Література: [23, с. 128-137; 25, с. 137-145].

#### *Робота № 4/5. Дослідження хімічної рівноваги в реакції термічного розкладу карбонату кальцію*

**Мета роботи.** Дослідження хімічної рівноваги гетерогенної реакції й визначення залежності константи рівноваги від температури. Проведення термодинамічних розрахунків за експериментальними та довідниковими даними.

**Методика роботи.** За підвищених температур карбонат кальцію дисоціює за рівнянням  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

Константа рівноваги реакції дорівнює тискові  $\text{CO}_2$ ,  $K_p = P_{\text{CO}_2}$ .

**Порядок роботи.** Робота виконується за допомогою пристрою, схему якого наведено на рис. 1. Фарфоровий човник з наважкою карбонату вміщується до кварцового реактора 7, що знаходиться всередині печі 6. Піч має ступеневий регулятор нагріву 4. Температура вимірюється термопарою 8, з'єднаною з потенціометром 10. Холодні паї термопар знаходяться за температури 0°C. Тиск у реакторі вимірюється манометром 1 відкритого типу.

**Послідовність виконання роботи.** Помістити в реактор човник з карбонатом. Повільно розігріти піч до 600°C за відкритого реактора, при цьому відбувається видалення з карбонату вологи і адсорбованих газів. Після цього щільно закрити реактор гумовим корком, через який пропущено термопару, і за допомогою форвакуумного насоса вакуумувати реактор. Виміряти залишковий тиск у реакторі  $P_0$  за допомогою манометра 1.

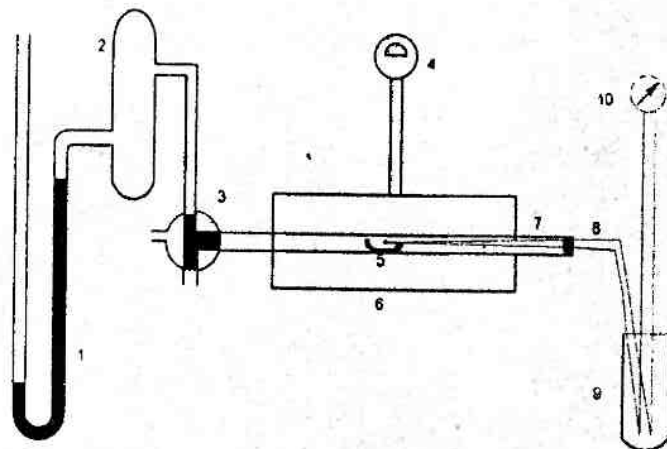


Рис. 1. Схема пристрою для вивчення рівноваги в реакції розкладу карбонату кальцію:

1 - манометр; 2 - пастка; 3 - кран; 4 - регулятор нагріву; 5 - човник із зразком карбонату кальцію; 6 - піч; 7 - кварцовий реактор; 8 - термопара; 9 - холодні паї термопари; 10 - потенціометр

Вимірювання тиску  $\text{CO}_2$  проводити в інтервалі температур  $650 - 950^\circ\text{C}$ . Для цього після досягнення температури дещо нижчої, ніж  $650^\circ\text{C}$ , піч вимкнути. Завдяки інерції температура в човнику продовжує підвищуватись протягом деякого часу і після припинення нагріву. Записати максимальну температуру, показану потенціометром, і максимальний тиск за манометром  $P_1$ . Коли вимірювання проведено, піч знову увімкнути.

Кожне наступне вимірювання проводити через  $10-20^\circ\text{C}$ . Якщо нагрівання печі здійснюється дуже повільно, вимірювання тиску  $\text{CO}_2$  можна проводити при безперервному нагріванні. Але оскільки хімічна рівновага при зростанні температури встановлюється не відразу, результати вимірювання тиску  $\text{CO}_2$  виявляються дещо заниженими. При зменшенні швидкості нагрівання печі зменшується різниця між

вимірюваним тиском і рівноважним. Величиною, що безпосередньо визначається на манометрі, є різниця рівнів ртуті  $\Delta h$ . Тоді залишковий тиск в реакторі відразу після вакуумування за  $600^\circ\text{C}$  дорівнює

$$P_0 = P_{\text{баром}} - \Delta h_0, \quad (1)$$

де  $P_{\text{баром}}$  - атмосферний тиск у лабораторії. Вимірюваний тиск за більш високих температур дорівнює

$$P_1 = P_{\text{баром}} - \Delta h_1. \quad (2)$$

Різниця між  $P_1$  і  $P_0$  приблизно відповідає тиску  $\text{CO}_2$ :

$$P_{\text{CO}_2} = P_1 - P_0 = \Delta h_0 - \Delta h_1. \quad (3)$$

Результати вимірювань занести в таблицю за формою

№	t, °C	$\Delta h$	P CO <sub>2</sub>	$10^3/(t+273)$	$\ln P_{\text{CO}_2}$	x	y	x <sup>2</sup>	xy

Обробка одержаних результатів. Залежність константи хімічної рівноваги від температури для невеликого інтервалу температур описується рівнянням

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -\Delta H/RT + \text{Const}. \quad (4)$$

Це рівняння одержується інтегруванням ізобари за умови  $\Delta H \neq T$ ). Рівняння (4) показує, що логарифм рівноважного тиску є лінійною функцією оберненої температури:

$$P_{\text{CO}_2} = A + B(10^3/T). \quad (5)$$

Обробка результатів експерименту полягає в знаходженні значень коефіцієнтів A і B та в розрахунку термодинамічних характеристик реакції. Коефіцієнти A і B знаходять за методом найменших квадратів, який для залежності

$$y = a + bx \quad (6)$$

має формули:

$$a = \frac{\sum x^2 \cdot \sum y - \sum x \cdot \sum xy}{n \sum x^2 - (\sum x)^2};$$

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum (x^2) - (\sum x)^2} \quad (7)$$

Якщо прийняти, що  $x = 10^3/T$  і  $y = \ln P$ , то розрахунки за формулами (7) необхідно проводити з великою точністю, не допускаючи округлення проміжних величин, інакше похибки округлення накопичуються і стануть настільки великими, що знайдені коефіцієнти  $a$  і  $b$  можуть виявитися неправильними. Необхідна точність досягається при проведенні розрахунків на комп'ютерах (калькуляторах) з використанням відповідних програм. Якщо ж немає можливості скористатися програмованим розрахунком, то розв'язати вказану вище проблему можна, перейшовши на нові змінні, а саме:

$$\begin{aligned} x &= 10^3/T - \alpha; \\ y &= \ln P - \beta, \end{aligned} \quad (8)$$

де  $\alpha$  і  $\beta$  - сталі числа, за величинами близькі до експериментальних значень  $10^3/T$  і  $\ln P$  відповідно. За використання таких змінних знайдені за формулами (7) коефіцієнти  $a$  і  $b$  будуть відповідати залежності:

$$\ln P - \beta = a + b(10^3/T - \alpha) \quad (9)$$

або

$$\ln P = a + \beta - b \cdot \alpha + b \cdot 10^3/T. \quad (10)$$

Порівнюючи рівняння (5) і (10), бачимо, що

$$\begin{aligned} A &= a + \beta - b \cdot \alpha; \\ B &= b. \end{aligned} \quad (11)$$

Сталі числа  $\alpha$  і  $\beta$  обираються довільно в межах інтервалів значень  $10^3/T$  і  $\ln P$ . Зокрема, за  $\alpha$  можна взяти середнє арифметичне усіх значень  $10^3/T$ , а за  $\beta$  - середнє арифметичне усіх значень  $\ln P$ . У цьому разі  $\sum x = 0$  і  $\sum y = 0$ , внаслідок чого рівняння (7) істотно спрощуються, перетворюючись на

$$\begin{aligned} a &= 0; \\ b &= \sum xy / \sum x^2, \end{aligned} \quad (12)$$

і відповідно до формули (11) переходять у

$$A = \beta - b \cdot \alpha;$$

$$B = b. \quad (13)$$

У будь-якому разі після знаходження коефіцієнтів  $A$  і  $B$  необхідно перевірити їх правильність. Для цього треба за рівнянням (5), використовуючи знайдені значення  $A$  і  $B$  і температури дослідів, розрахувати  $(\ln P)_{\text{розрах}}$  і порівняти їх з експериментальними величинами  $(\ln P)_{\text{експ}}$  для тих самих температур. Розраховані дані, звичайно, не повинні збігатися з експериментальними, але за правильних  $A$  і  $B$  кількість відхилень розрахованих  $\ln P$  у більший бік повинна приблизно порівнювати кількості відхилень у менший бік.

Перевірку можна зробити і по-іншому. На графік у координатах  $\ln P - 10^3/T$  нанести експериментальні точки і дві точки, розраховані за рівнянням (5), так, щоб вони знаходились на осях координат. Через розраховані точки провести пряму лінію. Ознакою правильності коефіцієнтів  $A$  і  $B$  буде проходження лінії через сукупність експериментальних точок таким чином, щоб їх кількість по обидва боки від лінії була приблизно однаковою.

У разі позитивних результатів перевірки  $A$  і  $B$  розрахувати термодинамічні характеристики реакції:

а) ентальпію реакції (тепловий ефект)  $\Delta H$ . З порівняння формул (4) і (5) видно, що

$$\Delta H = -RB10^3; \quad (14)$$

б) вільну енергію Гіббса реакції  $-\Delta G^0_T$ . Стандартне значення вільної енергії Гіббса пов'язано з константою рівноваги рівнянням

$$-\Delta G^0_T = -RT \ln P_{CO_2}. \quad (15)$$

Стандартними є ті значення, що відповідають тискові в 1 атм. Тому рівноважний тиск  $P_{CO_2}$  у рівнянні (15) має бути виражено в атмосферах. Для переходу на атмосфери тиск у мм ст. треба поділити на 760. Тоді рівняння (5) перетвориться в таке:

$$\ln P_{CO_2, \text{атм}} = A - \ln 760 + B(10^3/T) = A' + B(10^3/T). \quad (16)$$

Підставивши це значення в (15), одержимо:

$$\Delta G^0_T = -RT[A' + B(10^3/T)] = -R(A'T + B \cdot 10^3); \quad (17)$$

в) ентропію реакції  $\Delta S^0_T$ . Скориставшись рівнянням Гіббса - Гельмгольца і підставивши в нього значення  $\Delta H$  і  $\Delta G^0_T$ , за рівняннями (14) і (17) отримаємо:

$$\Delta S^0_T = \frac{\Delta H^0_T - \Delta G^0_T}{T} = \frac{-R \cdot B \cdot 10^3 + R(A'T + B \cdot 10^3)}{T} = R \cdot A'. \quad (18)$$

Ці самі термодинамічні характеристики реакції розрахувати за літературними даними.

$$1) \quad \Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT;$$

$$2) \quad \Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT;$$

$$3) \quad \Delta G = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(M_0 \cdot \Delta a + M_1 \Delta B + M_2 \Delta C + M_2 \Delta C').$$

Можливі й інші варіанти теоретичного розрахунку, наприклад, за високотемпературними складовими ентальпії  $H^0_T - H^0_0$  й ентропії  $S^0_T - S^0_0$  та приведеними потенціалами Гіббса  $\Phi_T = -(G^0_T - H^0_0)/T$ .

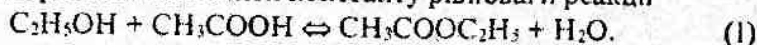
Результати роботи подати у вигляді таблиці.

№	t, °C	P CO <sub>2</sub>	$\Delta G^0_T$ експ	Розраховані значення		
				$\Delta G^0_T$	$\Delta H^0_T$	$\Delta S^0_T$

Література: [24, с. 246-252, 261-264].

#### Робота № 4/6. Дослідження рівноваги хімічної реакції у рідкій фазі

Мета роботи. Визначити константу рівноваги реакції



Методика роботи. Для зворотних реакцій розраховують константу рівноваги за законом діючих мас

$$K = \frac{DC_i^y}{DC_j^x},$$

$C_i, C_j$  - концентрації продуктів і вихідних речовин.

Тепловий ефект реакції (1) не залежить від температури, яку її проводять за температури 80°C, щоб прискорити встановлення рівноваги.

**Порядок роботи.** Перед початком роботи підігріти воду в термостаті за допомогою електронагрівача та увімкнути електроплитку на режим "3". Довести температуру води приблизно до 80°C, після чого електронагрівач вимкнути, а плитку залишити в тому самому режимі для підтримання сталої температури протягом експерименту.

Починаючи дослід, пустити воду в холодильник. Спереконатися, що вода витікає з усіх шлангів. Холодильники зверху закрити скляними ковпачками, щоб запобігти конденсації вологи на внутрішній частині холодильника.

Узяти чотири сухі круглодонні колби ємністю 50 мл.

У колбу №1 налити з бюреток: 15 мл 4 н розчину  $CH_3COOH$ ; 5 мл 0,5 н розчину  $HCl$ , після чого піпеткою додати 5 мл етилового спирту.

З'єднати колбу із зворотним холодильником (щоб з'єднання було герметичним, колбу треба затиснути за допомогою лапки плоско, а лапку, що підтримує холодильник, трохи відпустити) і помістити її до термостату, який виставлено на температуру 70°C. Константа рівноваги цієї реакції майже не залежить від температури, тому суворо підтримувати її необов'язково. Записати час занурення колби в термостат, тобто час початку реакції.

У колбу № 2 налити з бюреток: 15 мл 2 н розчину  $H_2COOH$ ; 5 мл 0,5 н розчину  $HCl$ , після чого додати піпеткою 5 мл етилового спирту.

Колбу з'єднати із зворотним холодильником і занурити в термостат, записавши час початку реакції.

У колбу № 3 налити:



15 мл дистильованої води; 5 мл 0,5 н розчину HCl та піпеткою додати 5 мл етилацетату.

З'єднавши колбу з холодильником, занурити її в термостат та записати час.

У колбу № 4 налити: 15 мл дистильованої води; 5 мл 0,5 н розчину HCl та 5 мл етилацетату.

Приєднавши останню колбу до холодильника, занурити її в термостат. Час записати. Для зручності колбу занурювати в термостат одну за одною з інтервалами часу в 10-15 хв. Нагрівати протягом 2-3 год. Впродовж цього часу провести точне визначення концентрацій HCl та  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , які були у суміші. Для цього взяти 1 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та окремо HCl і титрувати їх 0,5 н розчином NaOH в присутності фенолфталеїну (2-3 краплі) як індикатору.

За цей самий час у двох кристалізаторах приготувати льодяну воду. В один занурити для охолодження колбу ємкістю 1 л з дистильованою водою, в інший будемо занурювати колби для охолодження перед відбором проб для титрування.

Після 2 год нагрівання суміші в термостаті взяти колбу №1. Для цього її з холодильником дістати з термостату і помістити для охолодження в крижану воду (з метою зниження тиску пари суміші й уникнення втрат речовини та зміни складу при відборі проби). За час охолодження суміші на зовнішній поверхні холодильника сконденсується значна кількість вологи; з метою запобігання потрапляння її в колбу холодильник треба витирати. Після охолодження суміші (за 5-10 хв) відокремити холодильник та чистою піпеткою взяти 1 мл суміші для аналізу. Цю пробу вилити в колбу Ерленмейера (200 мл), в яку попередньо налити 50 мл крижаної дистильованої води для призупинення реакції й фіксування того моменту, до якого відноситься вимірювання швидкості. Дані, з'єднавши холодильник з колбою, помістити її знову в термостат, а в отриманій пробі визначити сумарну концентрацію кислоти титруванням 0,5 н розчином NaOH у присутності декількох крапель фенолфталеїну. Через 30-40 хв після взяття першої

проби з тієї самої колби взяти другу і титрувати. Проби брати кожні 30 хв, аж поки результати титрування останніх двох не збігуться в межах 0,1 - 0,2 мл 0,05 н розчину NaOH. Тоді можна вважати, що рівновага настала і дослід з даною сумішшю можна закінчити. Так само зробити з іншими колбами.

Для розрахунку константи рівноваги мають бути такі дані: кількість узятих речовин та сумарна концентрація кислоти в рівноважній суміші.

Література: [25, с. 252-256; 24].

## 5. СТАТИСТИЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Термодинамічна ймовірність. Формула Больцмана - Планка для зв'язку між ентропією та термодинамічною ймовірністю.

Розподілення Больцмана за енергіями. Сума станів та її зв'язок з основними термодинамічними функціями.

Молекулярні суми станів для поступального, обертального, коливального та електронного рухів.

Статистична термодинаміка ідеального газу. Статистична теорія теплоємності молекул та твердих тіл.

Статистична термодинаміка реальних газів, урахування міжмолекулярної взаємодії.

Розрахунок констант рівноваги методом статистичної термодинаміки.

Література: [3,6,11].

### ПРАКТИЧНІ ЗАВДАННЯ

*Завдання № 5/1. Виведення формул зв'язку між суми за станами та основними термодинамічними функціями ідеального газу*

Записати загальні математичні вирази для суми за станами системи (Z) і молекули (Q) та проаналізувати їх зміст. Довести, що для ідеального газу ці величини зв'язані співвідношенням

$$Z_{\text{ід.г.}} = \frac{Q^N}{N!} \quad (1)$$

На основі фундаментального рівняння статистичної термодинаміки, яке виражає енергію Гельмгольца системи через статистичну суму  $Z$

$$F = -kT \ln Z, \quad (2)$$

і рівняння (1) довести, що зв'язок термодинамічних властивостей ідеального газу з молекулярною сумою за станами може бути подано у вигляді:

$$F = -kTN \ln \frac{Q}{N} - kTN; \quad (3)$$

$$G = -kTN \ln \frac{Q}{N}; \quad (4)$$

$$S = kN \ln \frac{Q}{N} + kTN \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P; \quad (5)$$

$$H = kT^2 N \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P; \quad (6)$$

$$C_P = 2kTN \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P + kT^2 N \left( \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_P. \quad (7)$$

*Завдання № 5/2. Розрахунок молекулярної суми за станами  $Q$*

2.1. Довести, що молекулярну суму за станами  $Q$  для ідеального газу може бути подано у вигляді добутку

$$Q = e^{-\epsilon_0/kT} Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{вн}} = e^{-\epsilon_0/kT} q, \quad (8)$$

де  $Q_{\text{пост}}$  - сума за станами поступального руху;  $Q_{\text{вн}}$  - сума за внутрішньомолекулярними станами;  $\epsilon_0$  - енергія молекули на нульовому енергетичному рівні.

2.2. Показати, що величину  $Q_{\text{вн}}$  у формулі (8) у свою чергу може бути представлено як добуток обертальної ( $Q_{\text{об}}$ ), коливної ( $Q_{\text{кол}}$ ) і електронної ( $Q_{\text{ел}}$ ) складових:

$$Q_{\text{вн}} = Q_{\text{об}} \cdot Q_{\text{кол}} \cdot Q_{\text{ел}}. \quad (9)$$

2.3. З урахуванням (8) показати, що при виділенні нульової енергії формули (3) - (7) для 1 моля ідеального газу мають вигляд:

$$F - E_0 = -RT \ln \frac{q}{N_A} - RT; \quad (10)$$

$$G - E_0 = -RT \ln \frac{q}{N_A}; \quad (11)$$

$$S = R \ln \frac{q}{N_A} + RT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_P; \quad (12)$$

$$H - E_0 = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_P; \quad (13)$$

$$C_P = 2RT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_P + RT^2 \left( \frac{\partial^2 \ln q}{\partial T^2} \right)_P. \quad (14)$$

2.4. Вивести формули для поступальної, обертальної та коливної складових молекулярної суми за станами. Показати, що вони можуть мати вигляд:

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} V; \quad (15)$$

для лінійних молекул:

$$Q_{\text{об}} = \frac{8\pi^2 I k T}{s h^2}; \quad (16)$$

для нелінійних молекул:

$$Q_{\text{об}} = \frac{\sqrt{P}}{s} \left( \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \right)^{3/2}; \quad (17)$$

$$Q_{\text{кол}} = \frac{D}{1 - e^{-h\nu_i/kT}}, \quad (18)$$

де  $m$  - маса частинки;  $V$  - об'єм газу;  $I$  - момент інерції молекули;  $\sigma$  - число симетрії;  $\nu_i$  - частота  $i$ -го виду коливань.

2.5. Обчислити поступальні, коливальні та повні молекулярні суми за станами для певного ідеального газу. Об'єкт та температура для розрахунку задаються викладачем.

**Завдання № 5/3. Розрахунок термодинамічних функцій ідеального газу статистичним методом**

З використанням формул (10) - (18) обчислити значення функцій  $\frac{G_T^C - H_0^0}{T}$ ,  $S_T^0$ ,  $\frac{H_T^C - H_0^0}{T}$  і  $C_p^0$  для певного ідеального газу за температури, вказаної викладачем.

**Завдання № 5/4. Розрахунок констант хімічної рівноваги статистичним методом**

Довести, що константу хімічної рівноваги для реакції  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ , яка протікає в газовій фазі, може бути обчислено за формулою:

$$K_p = \frac{q_C^c q_D^d}{q_A^a q_B^b} N_A^{-\Delta n} e^{-\Delta H_0^0 / RT}, \quad (19)$$

де  $\Delta H_0^0$  - тепловий ефект реакції за абсолютного нуля;  $\Delta n$  - різниця стехіометричних коефіцієнтів.

З використанням цієї формули обчислити константу хімічної рівноваги для реакції, вказаної викладачем за певної температури.

## 6. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Основні поняття хімічної кінетики. Механізм реакції, прості та складні реакції. Швидкість реакції. Кінетичні криві. Кінетичні рівняння. Порядок реакції та методи його визначення. Константа швидкості реакції. Період напівперетворення. Молекулярність елементарних реакцій та її зв'язок з порядком реакції. Інтегрування кінетичних рівнянь для реакцій різних порядків.

Складні реакції. Паралельні реакції. Послідовні реакції. Метод стаціонарного стану. Оборотної реакції. Зв'язок між кінетикою та термодинамікою.

Молекулярно-кінетична теорія газів. Розподілення Максвелла-Больцмана. Середня та середньо-квадратична швидкості. Переріз зіткнення. Фактор зіткнення. Частота зіткнень. Довжина вільного пробігу.

Явища переносу в газах. Дифузія, теплопровідність, в'язкість газів. Ефузія.

Теорія зіткнень в хімічній кінетиці. Активні зіткнення. Теорія Арреніуса. Залежність константи швидкості від температури, енергія активації та її експериментальне визначення.

Теорія перехідного стану (активного комплексу). Поверхня потенціальної енергії. Правило Поляні. Трансмісійний коефіцієнт. Статистичний розрахунок константи швидкості. Термодинамічний аспект теорії активного комплексу, ентропія активації.

Література: [1-7,9-11,14-16].

**Робота № 6/1. Визначення константи швидкості окисації водного розчину органічної речовини пероксидом водню**

Мета роботи. Визначити порядок реакції методом Вант-Гоффа та константу швидкості реакції взаємодії водного розчину органічної речовини (фенолу, ацетальдегіду, бензолу, толуолу тощо) з пероксидом водню залежно від концентрації каталізатора.

Методика роботи. Більшість органічних речовин у водному розчині взаємодіють з пероксидом водню за умов, близьких до стандартних, за наявності каталізатора ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  і т.д.) та за  $pH \approx 7$ . При цьому відбувається окисація органічної речовини і виділяється вода. Механізм таких реакцій є радикально-ланцюговим. Контроль за ходом реакції проводять за кількістю пероксиду водню в різні моменти часу.

**Порядок роботи.** Для досліджень використовують реактор, в якому є три відгалуження (рис. 1). У відгалуження 1 вводять 5 мл розчину органічної речовини (заданої викладачем), в 2 - 5 мл пероксиду водню, в 3 - 0,5 мл 0,005 н розчину каталізатора, наприклад,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  та ін. Реактор закривають корком з шліфом і швидко перевертають дном догори. Після того, як усі розчини виллюються, вміст пробірки треба добре перемішати і відмітити час. Це і є час початку реакції. Пробірку поставити у штатив і закрити корком (для запобігання випаровування органічної речовини).

Контроль за перебігом реакції здійснюють, визначаючи концентрацію пероксиду водню йодометричним методом. Для цього в колбу для титрування вливають 1 мл 1 н розчину йодиду калію, декілька крапель 10 н сірчаної кислоти для створення  $pH = 4-5$ , 1 краплю молібдату амонію (для прискорення реакції між  $KJ$  та  $H_2O_2$ ) та 0,5 мл 0,1 н розчину  $NaF$  (для маскування  $Fe^{3+}$ ) або таку саму кількість ортофенантраліну (для маскування  $Fe^{2+}$ ).

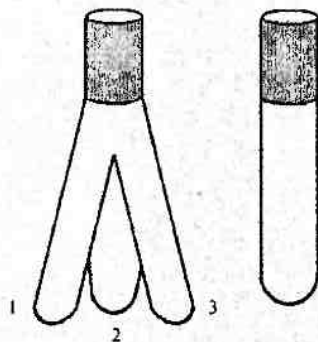


Рис. 1. Реактор з трьома відгалуженнями та пробірка з шліфом; в яких розміщують реагенти

У цю суміш доливають 1 мл проби, відібраної з досліджуваної суміші, і добре збовтують і записують час. Спостерігають, як забарвлюється розчин у буре (або жовте) забарвлення залежно від кількості виділеного йоду. Додають 1

краплю крохмалю і титрують 0,001 н розчином тіосульфату натрію до знебарвлення. Проби відбирають через 10 хв (чотири рази), через 15 хв (три рази), через 20 хв (два рази). Експериментальні дані записують у таблицю.

№ проби	Час	Час від початку реакції	Концентрація каталізатора:				r	k
			$V Na_2S_2O_3$ , мл	$C J_2$	$C H_2O_2$			

Дослідження проводять протягом 2,5 - 3 год. Концентрацію йоду можна також визначати за допомогою фотоелектроколориметра, якщо відомий калібрувальний графік. За встановленими об'ємами  $Na_2S_2O_3$  обчислюють концентрацію пероксиду водню за рівнянням

$$C H_2O_2 = (C Na_2S_2O_3 \cdot V Na_2S_2O_3) / V \text{ проби}$$

Одержані концентрації  $H_2O_2$  та вихідні концентрації вихідних речовин підставляють у рівняння для швидкості реакції 1-го порядку

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{H_2O_2}^0}{C_{H_2O_2}^t} \quad (1)$$

Якщо обчислені константи швидкості досліджуваної реакції будуть відрізнятися між собою, то для розрахунків  $k$  використовують рівняння, дійсне для реакцій 2-го порядку:

$$k = \frac{1}{\tau (C_{H_2O_2}^0 - C_{org}^0)} \ln \frac{(C_{H_2O_2}^0 - x) C_{H_2O_2}^0}{(C_{org}^0 - x) C_{H_2O_2}^0} \quad (2)$$

Знайти середнє арифметичне обчислених констант і відносну похибку кожної обчисленої константи швидкості.

### Робота № 6/2. Вивчення кінетики інверсії цукру

**Мета роботи.** Визначити константу швидкості реакції 1-го порядку.

**Методика роботи.** Швидкість гомогенної реакції можна визначити як



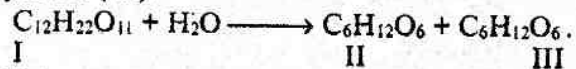
$$r = -\frac{dC}{dt} \quad (1)$$

де  $C$  - концентрація вихідних речовин. Також

$$r = kC_1^{n_1} C_2^{n_2} \quad (2)$$

де  $C_1, C_2$  - концентрації реагуючих речовин;  $n_1, n_2$  - порядки реакції, відповідно, за речовиною "1" і "2";  $k$  - константа швидкості реакції.

При реакції гідролізу цукру (I) утворюються глюкоза (II) та фруктоза (III):



Усі три речовини мають асиметричний атом вуглецю, і тому вони є оптично активними. Водний розчин цукру обертає площину поляризації світла, що проходить, праворуч, а розчин продуктів - ліворуч. За час проходження реакції праве обертання змінюється лівим. Тому цю реакцію називають реакцією інверсії.

Для вивчення швидкості інверсії цукру беруть 10-20%-ний розчин. Під час реакції концентрація води змінюється дуже мало, що надає можливість вважати її сталою. Тому ця реакція йде за першим порядком. Якщо порядок реакції зменшується за рахунок надлишку одного з реагентів, то це вважають псевдопорядком реакції.

Гідроліз цукру не йде у нейтральному водному середовищі, його прискорюють сильні кислоти, такі як соляна.

Константу швидкості реакції розраховують за рівнянням

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C} \quad (3)$$

де  $\tau$  - час;  $C_0$  - початкова концентрація;  $C$  - концентрація на даний час.

Кут обертання  $\alpha$  площини поляризації зв'язаний з концентрацією  $C$  та товщиною шару  $L$  розчину рівнянням

$$\alpha = \pm \alpha_0 CL \quad (4)$$

Знаки (+) та (-) відповідають правому і лівому обертанню. У цукру  $\alpha = +66,55^\circ$ , у глюкозі  $\alpha = +52,56^\circ$ , у фруктози  $\alpha = -91,9^\circ$ . Кут обертання оптично активних речовин - це алгебраїчна сума кутів обертання окремих речовин (властивість адитивності кутів обертання суміші). Кут обертання розчину визначається за допомогою поляриметра.

**Порядок роботи.** Готують 20 мл 20%-ного розчину цукру. Об'єм розчину в два-три рази більший за об'єм поляриметричної трубки.

Додають 20 мл 3 н HCl та записують час - це є початком реакції.

Чисту поляриметричну трубку наповнюють розчином, який вивчається. Для цього заповнюють її так, щоб утворився випуклий меніск. Потім насувають сухе покривне скло та нагвинчують притискуючу об'їму так, щоб не було бульбашок повітря.

Проводять вимірювання кута обертання через 5, 10, 15, 20, 25 хв і так до 1,5 год від початку реакції.

**Обробка результатів.** У силу адитивності кута обертання початкова концентрація є пропорційною ( $\alpha_0 - \alpha_\infty$ ), де  $\alpha_0$  - початковий кут обертання;  $\alpha_\infty$  - кінцевий, який дорівнює  $-12,8^\circ$ .

Концентрація у кожний момент часу є пропорційною ( $\alpha_t - \alpha_\infty$ ), де  $\alpha_t$  - кут обертання на момент часу  $t$ .

Тому для розрахунків константи швидкості інверсії цукру слід використовувати рівняння

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (5)$$

Оскільки заміряти початковий кут обертання ( $\alpha_0$ ) дуже важко, то будують залежність  $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(\tau)$ , і із значення логарифма за  $\tau = 0$  визначають  $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ .

Дані оформляють у вигляді таблиці.

$\tau, c$	$\alpha_t, \text{град}$	$(\alpha_t - \alpha_\infty), \text{град}$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k, c$

Література: [24, с. 322-360; 21, с. 217-242, 248-252; 22, с. 319-350].

## 7. КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ В ГОМОГЕННИХ СИСТЕМАХ

Бімолекулярні реакції в газах. Застосування теорії зіткнень. Реакції з участю складних молекул, стеричний фактор. Застосування теорії активного комплексу для бімолекулярних реакцій у газах.

Мономоллекулярні реакції в газах. Застосування теорії активного комплексу до мономоллекулярних реакцій. Теорія Ліндемана.

Тримоллекулярні реакції з позицій теорії зіткнень та активного комплексу.

Ланцюгові процеси. Нерозгалужені ланцюгові реакції, довжина ланцюга. Механізм та кінетика нерозгалужених ланцюгових реакцій.

Розгалужені ланцюгові реакції, теорія Семенова - Хіншельвуда. Період індукції, граничні явища в розгалужених ланцюгових процесах.

Реакції в розчинах неелектролітів. Вплив розчинника, коміркового ефект. Ланцюгові реакції полімеризації в неводних розчинах.

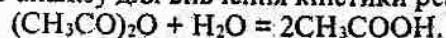
Реакції в розчинах електролітів. Сольові ефекти. Вплив полярного розчинника на швидкість реакції.

Література: [1-7, 14-16].

### Робота № 7/1. Визначити константу швидкості реакції гідратації оцтового ангідриду

Мета роботи. Визначити середню константу швидкості реакції.

Методика роботи. У роботі використовують один з електрохімічних методів аналізу для вивчення кінетики реакції:



Ця реакція в розведених водних розчинах проходить як реакція 1-го порядку і практично до кінця. До найбільш

ручних методів відноситься метод вимірювання електропровідності під час протікання реакції. Електропровідність системи з часом значно підвищується завдяки утворенню оцтової кислоти.

Концентрацію оцтової кислоти, що утворюється, визначають за величиною електропровідності розчину, яку вимірюють за допомогою містка Кольрауша. Опір розчину  $R_t$  визначається за рівнянням

$$\frac{l_t}{1000 - l_t} = \frac{R_t}{R_{\text{mag}}}, \quad (1)$$

де  $R_{\text{mag}}$  - опір магазину;  $l_t$  і  $(1000 - l_t)$  - довжина плеч реохорду (мм) (див. рисунок до роботи № 10/1).

Якщо позначити електропровідність розчину на момент початку реакції як  $\kappa_0$ , електропровідність на даний момент часу  $\kappa_t$ , електропровідність у кінці реакції  $\kappa_\infty$  (коли вона не змінюється), тоді

$$C_0 = \text{Const} (\kappa_\infty - \kappa_0);$$

$$(C_0 - C_x) = \text{Const} (\kappa_\infty - \kappa_0) - \text{Const} (\kappa_t - \kappa_0) = \text{Const} (\kappa_\infty - \kappa_0 - \kappa_t + \kappa_0) = \text{Const} (\kappa_\infty - \kappa_t); \quad (2)$$

$$\kappa = \phi/R, \quad (3)$$

де  $\phi$  - стала посудини.

Константа швидкості реакції 1-го порядку розраховується за рівнянням

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_t} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{(\kappa_\infty - \kappa_0)}{(\kappa_\infty - \kappa_t)} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\frac{\phi}{R_\infty} - \frac{\phi}{R_0}}{\frac{\phi}{R_\infty} - \frac{\phi}{R_t}} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1 - \frac{R_0}{R_\infty}}{1 - \frac{R_t}{R_\infty}}. \quad (4)$$

Опір розчину на момент початку реакції ( $R_0$ ) експериментально не вимірюється, тому що від початку реакції до першого вимірювання проходить певний час. Тому  $\ln(1/R_\infty - 1/R_0)$  визначають екстраполяцією, для чого будують графік  $\ln(1/R_\infty - 1/R_0) = f(\tau)$ .

За початок реакції ( $\tau = 0$ ) прийняти час вливання ацетону в реакційну суміш. Колбу з реакційною сумішшю закрити корком (для запобігання випаровування ацетону). Відібрану пробу помістити в стакан для титрування, в якому міститься 25 мл 0,1 н розчину  $\text{NaHCO}_3$ . Вміст йоду визначити титруванням 0,01 н. розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  у присутності крохмалю. За ходом реакції слідкувати за результатами аналізу проб, які відбирати через певні інтервали часу. Для одержання надійних результатів брати не менше семи-восьми проб. Другу пробу відібрати через 10 хв після першої. За результатом перших двох титрувань встановити, через який інтервал часу належить брати проби. Цей інтервал визначається так, щоб витрата розчину гіпосульфиту натрію на кожен наступну пробу зменшувалась на 1-3 мл. Залежно від того, як проходить реакція, час між послідовним відбиранням проб необхідно поступово збільшувати (наприклад, перші три титрування проводять через 10 хв, потім два - через 15 хв, ще два - через 20 хв і одне титрування - через 25 хв). Чим вищою є температура, за якої проводять дослід, тим більшим є вміст кислоти в реакційній суміші, тим частіше слід відбирати проби. Під час відбору проб колбу з термостату не виймають. Результати вимірювань заносять у таблицю.

Температура дослід, °C = ...				Кількість I н HCl = ...			
№	Час вимірювання (за годинником)	Час від початку реакції, хв	Об'єм 0,01 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мл	$C_0$ ацетону, моль/л	$C_{\text{OH}^+}$ , моль/л	$C_x$ , моль/л	k

Концентрацію ацетону, який прореагував за певний проміжок часу, обчислити за рівнянням

$$C_x = \frac{V_0 - V_\tau}{25} \cdot \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2} \quad (2)$$

де  $V_\tau$  - кількість 0,01 н  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витрачена на титрування проби, мл;  $V_0$  - кількість 0,01 н  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , яка повинна була

тратитись у момент початку реакції, мл; N - нормальність розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Значення  $V_0$  на практиці визначити не вдається, тому що від моменту вливання ацетону до моменту визначення проби проходить певний час. Тому  $V_0$  визначають за допомогою графіка. Для цього будують графік у координатах  $V - \tau$  та екстраполюють одержану пряму на  $\tau = 0$  визначають  $V_0$ .

Використовуючи рівняння (2) та значення  $C_0$ ,  $C_{\text{OH}^+}$ ,  $C_x$ ,  $\tau$ , визначити k за різних температур. За допомогою цих даних будувати графік у координатах  $\ln k = f(1/T)$  і обчислити методом найменших квадратів температурний коефіцієнт та енергію активації (значення k за різних температур можна взяти з довідника).

Література: [21, с. 217-225, 231-233, 257-260; 24, с. 322-354, 2; 25, с. 195-206, 217; 22, с. 319-345; 23, с. 182-192, 198, 199].

### Робота № 7/3. Встановлення кінетичних параметрів реакції мутаротації глюкози

**Мета роботи.** Визначити константу швидкості реакції мутаротації глюкози та встановити її залежність від рН розчину.

**Методика роботи.** Кристалічні форми  $\alpha$ - та  $\beta$ -глюкози є частково стійкими, але у розчині кожна з них повільно перетворюється на рівноважну суміш обох форм. За цим процесом легко спостерігати, визначаючи зменшення кута оптичного обертання  $\alpha$ -мономера (+112°) чи збільшення кута оптичного обертання  $\beta$ -мономера (+18,7°) до рівноважного значення, яке становить 52,5°. Це явище відоме під назвою мутаротації. Мутаротація каталізується як кислотами, так і лугами (див. схему).

У рівноважній суміші знаходиться 64%  $\beta$ -глюкози та 36%  $\alpha$ -глюкози.



Реакція мутаротації - оборотна реакція 1-го порядку. Для оборотних реакцій 1-го порядку  $A \rightleftharpoons B$  швидкість зміни концентрації речовини А визначається за рівнянням:

$$dA/dt = -k_1A + k_2B, \quad (1)$$

де  $k_1$  та  $k_2$  - константи швидкості зменшення та збільшення концентрації речовини А. Інтегруючи це рівняння за умови, що початкові концентрації речовин А та В дорівнюють  $A_0$  та  $B_0$  відповідно, можна дійти до співвідношення:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{L-x}{L}, \quad (2)$$

де

$$L = \frac{k_1A_0 - k_2B_0}{k_1 + k_2}. \quad (3)$$



Якщо відоме значення величини  $x_{\text{рівн}}$ , що показує наскільки зменшується концентрація речовини А від початкової ( $A_0$ ) до рівноважної ( $A_{\text{рівн}}$ ), то замість рівнянь (3) та (2) більш зручно користуватися рівняннями:

$$L = x_{\text{рівн}} \quad (4)$$

та

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_{\text{рівн}}}{x_{\text{рівн}} - x}, \quad (5)$$

які можна одержати за умови, що для константи рівноваги  $K_p$  виконується співвідношення:

$$K_p = \frac{B_0 + x_{\text{рівн}}}{A_0 - x_{\text{рівн}}} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (6)$$

Коли за реакцією слідкують за допомогою поляриметра, рівняння (5) перетворюється на рівняння

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}}, \quad (7)$$

де  $\alpha_0$  та  $\alpha_{\infty}$  - кути оптичного обертання площини поляризації на початку реакції та при повному її завершенні;  $\alpha_t$  - поточне значення кута оптичного обертання площини поляризації у момент часу  $\tau$ .

**Порядок роботи.** Реакцію досліджують за допомогою поляриметра. Сумарну константу швидкості знаходять за відсутності каталізатора та у його присутності.

Зважують дві наважки кристалічної глюкози, кожна по 5 г. Одну з них вносять у мірну колбу на 50 мл. Колбу швидко наповнюють водою. Колбу декілька разів струшують до повного розчинення глюкози. Розчин відфільтровують та вливають у поляриметричну трубку. З цього моменту починають заносити значення часу та відповідних кутів оптичного обертання площини поляризації до табл. 1.

Дослід повторюють у присутності HCl, концентрацію розчину якої вказує викладач (значення часу та відповідних кутів  $\alpha_t$  занести до табл. 2).

Сумарну константу швидкості знаходять для кожної пари значень  $\tau$  та  $\alpha_t$  за рівнянням (7) або з тангенса кута нахилу залежності  $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$  від  $\tau$  за рівнянням

$$k = (k_1 + k_2) = -\text{tg } \alpha. \quad (8)$$

Одержані за різних рН значення сумарної константи дозволяють знайти коефіцієнти рівняння:

$$k = \text{const}_1 + \text{const}_2 \cdot C_{\text{H}^+}. \quad (9)$$

Таблиця 1

Мутаротація за відсутності каталізатора. $C_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ моль/л			
$\tau$	$\alpha_t$	$\alpha_t - \alpha_{\infty}$	$k = k_1 + k_2$



$k_{сер} = \dots$			
Таблиця 2			
Мутаротація у присутності каталізатора. $C_{н+} = \dots$ моль/л			
$\tau$	$\alpha_{\tau}$	$\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty}$	$k = k_1 + k_2$

$k_{сер} = \dots$

Література: [25, с. 195-208, 210; 24, с. 322-354, 360; 22, с. 319-345].

### 8. ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

Поверхневі явища на межі поділу тверде тіло - газ. Мономолекулярна адсорбція газів на однорідній поверхні, рівняння Ленгмюра. Константа адсорбції, ентальпія та ентропія адсорбції. Полімолекулярна адсорбція на однорідній поверхні, теорія БЕТ (Брунауера - Еммета - Теллера).

Термодинаміка адсорбції на неоднорідній поверхні, причини неоднорідності поверхні.

Кінетика адсорбції та десорбції газів на однорідних поверхнях. Енергія активації адсорбції - десорбції.

Співвідношення лінійності в адсорбції. Кінетика адсорбції на неоднорідних поверхнях.

Література: [1-7, 19].

*Робота № 8/1. Визначення питомої поверхні твердого тіла за адсорбцією з розчину*

**Мета роботи.** Вивчити адсорбцію  $CH_3COOH$  з водних розчинів на активованому вугіллі та обчислити питому поверхню адсорбенту.

**Методика роботи.** Адсорбцію на межі поділу тверде тіло - розчин визначають за зміною концентрації оцтової кислоти при титруванні лугом у присутності фенолфталеїну. Залежність молекулярної рівноважної адсорбції із розчину на твердому тілі від концентрації адсорбату характеризується звичайною

зотермою адсорбції і для достатньо розведених розчинів описується за допомогою рівняння Ленгмюра

$$a = a_{\infty} \frac{bC}{1 + bC}, \quad (1)$$

яке може бути приведено до лінійної форми

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_{\infty}b} + \frac{1}{a_{\infty}}C. \quad (2)$$

**Порядок роботи.** Готують по 100 мл розчинів оцтової кислоти у воді різної концентрації - 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3 моль/л. Далі в колби з притертими корками відбирають по 50 мл кожного розчину, додають туди активоване вугілля, попередньо зважене на технічних терезах (по 1 г). Колби щільно закривають та струшують протягом 45 хв для встановлення рівноваги між адсорбційним шаром та об'ємом розчину. 50 мл розчинів, що залишилися, використовують для встановлення їх точної концентрації триразовим титруванням 10 мл розчину 0,05 моль/л NaOH у присутності фенолфталеїну. Після встановлення адсорбційної рівноваги в колбах вугілля відокремлюють від розчину, а концентрацію останнього визначають вказаним вище способом.

Кількість речовини  $a$ , молекулярно адсорбованої адсорбентом з розчину, обчислюють за рівнянням

$$a = \frac{(C_0 - C_p)V_p}{g}, \text{ моль/г}, \quad (3)$$

де  $C_0$  та  $C_p$  - початкова та рівноважна концентрації адсорбату, моль/л;  $V_p$  - об'єм розчину, з якого відбувається адсорбція;  $g$  - наважка вугілля, г.

Якщо для титрування 0,05 моль/л NaOH відібрано по 10 мл розчинів оцтової кислоти, тоді

$$a = \frac{(V_0 - V_p)2,5 \cdot 10^{-4}}{g}, \text{ моль/г}, \quad (4)$$

де  $V_0$  та  $V_p$  - середній об'єм лугу, витраченого на титрування розчинів до та після адсорбції, мл. Дані дослідження заносять в таблицю.

№	$V_0$ , мл	$V_p$ , мл	$C_0$ , моль/л	$C_p$ , моль/л	$a$ , моль/л	$C_p/a$ , г/моль

Будують графіки в координатах  $a = f(C_p)$  та  $C_p/a = f(C_p)$ . З останнього графіка визначають  $a_\infty$ , моль/г - кількість адсорбату, що вкриває 1 г адсорбенту моношаром. Питома поверхня твердого тіла розраховується за рівнянням

$$S_{\text{пит}} = a_\infty N_A \omega, \quad (5)$$

де  $a_\infty$  - ємкість моношару, що визначається графічно, моль/г;  $N_A$  - число Авогадро  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ;  $\omega$  - посадочна площа однієї молекули  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , см $^2$ .

Посадочна площа молекули адсорбату розраховується із значення мольного об'єму

$$\omega = v_m^{2/3} = \left( \frac{M}{\rho N_A} \right)^{2/3}, \quad (6)$$

де  $M$  - молярна маса оцтової кислоти (60 г/моль);  $\rho$  - густина оцтової кислоти (1,0491 г/см $^3$ ).

Остаточо маємо

$$S_{\text{пит}} = \frac{a_\infty N_A^{1/3} M^{2/3}}{\rho^{2/3}} \quad (7)$$

або після підстановки числових значень  $S_{\text{пит}} = 1,25 \cdot 10^5 a_\infty$ , м $^2$ /г.

Використовуючи визначене експериментально значення  $a_\infty$ , моль/г, обраховують питому поверхню вугілля за величиною адсорбції на ньому оцтової кислоти із розчину.

## 9. КАТАЛІЗ

Визначення каталізу. Загальні принципи каталізу. Різниця між каталізом та ініціюванням хімічних реакцій. Роль каталізу промисловості та живій природі.

Гомогенний каталіз. Кислотно-основний каталіз, загальний та специфічний. Рівняння Бренстеда. Механізм кислотно-основного каталізу, пушпульний механізм.

Каталіз окисно-відновних реакцій у розчинах. Каталіз комплексними сполуками перехідних металів.

Гетерогенний каталіз. Визначення швидкості гетерогенно-каталітичної реакції та питома активність каталізатора, правило Борескова. Активність та селективність гетерогенних каталізаторів. Дифузійна та кінетична області проходження гетерогенно-каталітичних процесів.

Кінетика гетерогенно-каталітичних реакцій на однорідних поверхнях, стадії каталітичних процесів. Кінетика реакцій на неоднорідних поверхнях.

Гетерогенні каталізатори. Кислотно-основні каталізатори. Каталізатори окисно-відновних реакцій.

Каталітичні властивості металів. Теорія мультиплетів Баладіна. Нанесені металічні каталізатори, роль носія. Розведені шари, теорія ансамблів Кобозєва. Роль структурного фактора в каталізі на металах, структурно чутливі та структурно не чутливі реакції. Каталіз на металічних монокристалах.

Промотори та їх роль у гетерогенному каталізі. Отруєння каталізаторів.

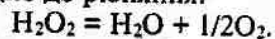
Механізм деяких гетерогенно-каталітичних процесів.

Література: [1-7, 14-16, 18]

### Робота № 9/1. Дослідження швидкості реакції розкладу пероксиду водню

Мета роботи. Визначити константу швидкості реакції та дослідити вплив на неї температури й каталізаторів.

**Методика роботи.** Пероксид водню самочинно розкладається відповідно до рівняння:



Реакція розкладу пероксиду є реакцією 1-го порядку.

Швидкість реакції вивчають, вимірюючи об'єм кисню, який виділяється через різні проміжки часу від початку реакції (газометричний метод).

**Порядок роботи.** Схему пристрою, що використовується у роботі, наведено на рисунку.

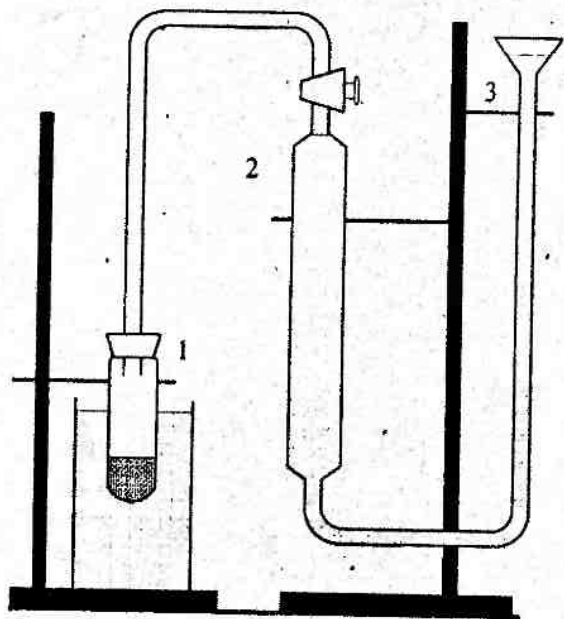


Схема пристрою для визначення швидкості реакції розкладу пероксиду водню

У пробірку наливають 5 мл розчину пероксиду водню і розміщують її у термостаті, налагодженому на задану температуру (за вказівкою викладача). Газову бюретку 2 заповнюють водою і встановлюють посудину для вирівнювання рівнів 3 так, щоб за відкритого верхнього крану бюретки рівень води в ній залишався на позначці "0". Щільно

привають пробірку з пероксидом корком, через який опущено трубку, з'єднану з газовою бюреткою (кран при цьому з'єднує пробірку з атмосферою). Ставлять кран на бюретці у положення, за якого бюретка буде з'єднана з пробіркою, і одночасно включають секундомір (цей момент вважають початком реакції). Коли в бюретці збереться 2-3 мл газу, виконують перше вимірювання: встановлюють однакові рівні рідини у бюретці та зрівняльній посудині, записують рівень рідини у бюретці та час від початку реакції. Коли об'єм газу збільшиться ще на 2-3 мл, роблять наступне вимірювання: знову встановлюють однакові рівні в бюретці та посудині 3 і так далі до закінчення виділення газу. При роботі з каталізатором 5 мл розчину каталізатора розміщують у верхній пробірці у термостаті, витримують близько 10 хв, потім вливають у розчин пероксиду водню. Після цього виміри проводять так, як з розчином пероксиду без каталізатора. Як каталізатори використовують розчини йодиду калію, хлоридів заліза та міді різних концентрацій. Результати вивчення швидкості реакції зводять у таблицю

Час від початку реакції	Об'єм кисню V, мл	$\frac{V_\infty}{V_\infty - V}$	$\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V}$	k

Константу швидкості реакції розраховують або за допомогою рівняння

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V}$$

або графічно, виходячи з кута нахилу прямої у координатах  $\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V} = f(\tau)$  (константа швидкості реакції дорівнює тангенсу кута нахилу), де  $V_\infty$  - кінцевий об'єм кисню, що виділився.

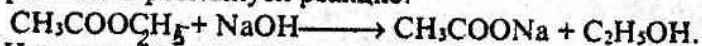
Література: [24].



**Робота № 9/2. Вивчення кінетики омилення складних ефірів у присутності іонів гідроксилу**

**Мета роботи.** Визначити константу швидкості реакції омилення ефіру в присутності іонів OH<sup>-</sup>.

**Методика роботи.** Як приклад реакції омилення складних ефірів можна розглянути реакцію:



Цю реакцію проводять у водному розчині за надлишком луку; проходить вона по 2-му порядку. Константу швидкості реакції обчислюють за рівнянням

$$k = \frac{V}{(a-b)\tau} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}. \quad (1)$$

Кількість реагентів визначається титруванням однакових об'ємів проб (по 5 мл суміші) розчином кислоти (C<sub>k</sub>).

Позначимо через V<sub>0</sub>, V<sub>τ</sub> і V<sub>∞</sub> об'єми кислоти (в мл), що йдуть на нейтралізацію луку у пробі до початку реакції, у момент реакції та у кінці реакції. У такому випадку початкова кількість молекул луку у пробі a = V<sub>0</sub>C<sub>k</sub> · 10<sup>-3</sup>.

Оскільки на 1 моль ефіру при омиленні йде 1 моль луку, то початкова кількість молей ефіру у пробі визначається різницею між початковою та кінцевою кількістю луку:

$$b = (V_0 - V_\infty)C_k \cdot 10^{-3}.$$

Тоді

$$a - b = V_0C_k \cdot 10^{-3}.$$

Кількість молей луку у пробі у момент τ дорівнює

$$a - x = V_\tau C_k \cdot 10^{-3}.$$

Тоді

$$x = (V_0 - V_\tau)C_k \cdot 10^{-3}.$$

Кількість молей ефіру у пробі в момент τ;

$$b - x = (V_\tau - V_\infty)C_k \cdot 10^{-3}.$$

Отримуємо рівняння для розрахунку константи швидкості:

$$k = \frac{5}{V_0 C_k \tau} \ln \frac{(V_0 - V_\infty) V_\tau}{(V_\tau - V_\infty) V_0}. \quad (2)$$

Перепишемо це рівняння у вигляді

$$\ln \frac{V_\tau}{V_\tau - V_\infty} = \ln \frac{V_0}{V_0 - V_\infty} + \frac{k V_0 C_k}{5} \tau. \quad (3)$$

Оскільки початковий об'єм V<sub>0</sub> визначити важко, будемо лінійну залежність рівняння (3) у координатах  $\ln \frac{V_\tau}{V_\tau - V_\infty} = f(\tau)$ ,

та визначимо  $\ln \frac{V_0}{V_0 - V_\infty}$  як відрізок на ординаті за τ = 0.

**Порядок роботи.**

1. Змішують 5 мл ефіру та 50 мл 0,0025 н NaOH та доводять до 100 мл. Момент змішування розчинів є моментом початку реакції.

2. Через кожні 3-5 хв беруть перші три проби по 5 мл та титрують HCl у присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення.

3. Наступні проби беруть через 10-15 хв. За реакцією спостерігають 1,5 - 2 год, послідовно відбираючи для аналізу проби.

4. Результати вимірювань та розрахунків заносять у таблицю:

Час	τ, хв	V <sub>τ</sub> , моль/л	(V <sub>τ</sub> - V <sub>∞</sub> ), моль/л	$\frac{V_\tau}{V_\tau - V_\infty}$	$\ln \frac{V_\tau}{V_\tau - V_\infty}$	k, л/(моль · хв)

Література: [21, с. 217-242, 253-256].

**Робота № 9/3. Вивчення кінетики омилення складних ефірів у присутності іонів водню**

**Мета роботи.** Визначити середнє значення константи швидкості реакції омилення складного ефіру водою





**Методика роботи.** У розведених ефірних розчинах внаслідок великого надлишку води омилення відбувається практично повністю, але дуже повільно. Оскільки іони  $H^+$  каталізують процес, то реакцію проводять у кислому середовищі. Одним з продуктів реакції омилення ефірів є кислота, тому реакція омилення є автокаталітичним процесом, що ускладнює перебіг реакції. Однак якщо початкова концентрація іонів водню є високою, то збільшення концентрації кислоти буде відносно невеликим. Тому реакцію проводять у присутності значної кількості сильної кислоти (наприклад  $HCl$ ). За великого надлишку води швидкість омилення буде залежати тільки від концентрації ефіру (реакція 1-го порядку). Тому швидкість буде визначатися рівняннями:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k(C_{\text{эф}}^0 - C_x); \quad (1)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{эф}}^0}{C_{\text{эф}}^0 - C_x}, \quad (2)$$

де  $C_{\text{эф}}^0$  - початкова концентрація ефіру;  $C_x$  - концентрація ефіру, що прореагував (вона дорівнює концентрації кислоти, що утворилася);  $C_{\text{эф}}^0 - C_x$  - концентрація ефіру в момент часу  $\tau$ .

Оскільки кількість кислоти під час протікання реакції безперервно збільшується, про швидкість реакції можна судити за збільшенням кількості розчину лугу, що йде на титрування проб реагуючої суміші.

**Порядок роботи.** Встановлюють термостат на задану температуру. У ретельно вимиту і пропарену колбу ємкістю 250 мл заливають 100 мл розчину  $HCl$  (концентрація  $HCl$  і температура термостата вказується викладачем). Колбу встановлюють у термостат і через 15 хв додають до кислоти 5 мл етилацетату. Суміш збовтують і в той самий час відбирають піпеткою пробу 5 мл. Момент вливання етилацетату вважається початком реакції. Колбу закривають, а взяту пробу

швидко вливають в іншу колбу, в яку для гальмування реакції лито 50 мл холодної дистильованої води ( $t = 0-3^\circ C$ ). Після цього пробу титрують у присутності фенолфталеїну 0,1 н розчином їдкого барію. Титрування вважається закінченим, якщо рожевий колір зберігається протягом 2-3 с. Потім, не виймаючи колбу з термостата, через 15, 30, 60, 90, 120, 180 хв після початку реакції відбирають проби і проводять титрування. За час відбору проби приймають момент її вливання в холодну воду.

Після відбору останньої проби колбу з розчином закривають, підписують і здають лаборанту.

Через 48 год після початку реакції суміш нагрівають протягом 30 хв на водяній бані з оберненим холодильником за температури  $70-80^\circ C$ , після чого проводять титрування проби.

Позначимо через  $V_0$ ,  $V_\tau$  та  $V_\infty$  кількість мілілітрів лугу, що йде на титрування 5 мл суміші відповідно на початку реакції, в момент часу  $\tau$  та після закінчення реакції.

Результати вимірювань заносять до таблиці:

Температура $^\circ C$ ; концентрація $HCl =$ ___ н			
Час відбору проби	Проміжок часу від початку реакції	Кількість розчину $Ba(OH)_2$ на титрування проби	Константа швидкості

Початкова концентрація ефіру  $C_{\text{эф}}^0$  є пропорційною різниці

$V_\infty - V_0$ , а концентрація ефіру в даний момент часу ( $C_{\text{эф}}^0 - C_x$ ) -

різниці  $V_\infty - V_\tau$ . Відповідно до рівняння (1)

$$k = \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_\tau}. \quad (3)$$

Підставляючи в це рівняння величини  $V_0$ ,  $V_\tau$  та  $V_\infty$ , враховують константу швидкості реакції  $k$  і заносять її

значення до таблиці. Визначають середнє значення константи швидкості.

Література: [21].

## 10. ЕЛЕКТРОХІМІЯ. ЕЛЕКТРОЛІТИ

Розчини електролітів. Ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа. Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса. Причини дисоціації, сольватація. Сильні та слабкі електроліти. Константа електролітичної дисоціації, закон розведення Оствальда. Електролітична дисоціація води, рН розчинів. Гідроліз. Теорія кислот та основ Бренстеда, протолітична рівновага.

Активність у розчинах електролітів, теорія Дебая - Хюккеля. Іонна атмосфера.

Електропровідність розчинів електролітів. Числа переносу та методи їх визначення. Закон незалежності руху іонів Кольрауша. Питома та еквівалентна електропровідність розчинів слабких та сильних електролітів та її залежність від концентрації. Теорія електропровідності сильних електролітів Дебая - Хюккеля - Онзагера. Електрофоретичний і релаксаційний ефекти. Протонний механізм переносу електрики в розчинах.

Література: [1, 2, 4, 5, 7, 9-12].

*Робота № 10/1. Визначення ступеня та константи дисоціації слабого електроліту методом вимірювання електропровідності розчинів*

Мета роботи. Визначити питому та еквівалентну електропровідність розчинів слабого електроліту, обчислити ступінь та константу дисоціації слабого електроліту.

Методика роботи. Електроліти - це речовини, що дисоціюють у розчинах на іони. Іони під впливом електричного поля спрямовано рухаються і є переносниками зарядів.

Електропровідність - величина, зворотна опору

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

Величина  $\kappa$ , зворотна питомому опору, називається *питомою електропровідністю* і являє собою електропровідність одиничного об'єму розчину ( $1 \text{ см}^3$ ), що розміщений між паралельними електродами одиничної площі ( $1 \text{ см}^2$ ), які знаходяться на відстані, що дорівнює  $1 \text{ см}$ .

Відношення питомої електропровідності до концентрації електроліту в  $1 \text{ см}^3$  називають *молярною електропровідністю*  $\mu$ . Вона дорівнює електропровідності розчину, що містить  $1 \text{ моль}$  електроліту і розташований поміж паралельними електродами, що знаходяться на відстані  $1 \text{ см}$  один від одного і мають площу, яка дорівнює  $1 \text{ см}^2$ .

$$\mu = \frac{1000\kappa}{C} \quad (2)$$

Часто користуються *еквівалентною електропровідністю*:

$$\lambda = \frac{1000\kappa}{C} \quad (3)$$

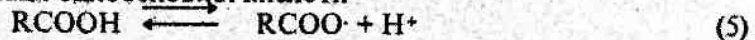
де  $C$  - концентрація, г-екв./л.

За відношенням  $\lambda$  до її граничного значення  $\lambda_0$  можна знайти ступінь дисоціації слабого електроліту  $\alpha$

$$\alpha = \lambda / \lambda_0 \quad (4)$$

Ступінь дисоціації слабких електролітів, що являє собою відношення кількості молекул, які розпалися на іони, до загальної кількості розчинених молекул, залежить від концентрації. У концентрованих розчинах  $\alpha \ll 1$ .

За законом діючих мас та відповідно до рівняння реакції дисоціації одноосновної кислоти



константа дисоціації має вигляд

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{RCOO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]} \quad (6)$$

Нехай ступінь дисоціації дорівнює  $\alpha$ . Якщо концентрація кислоти у розчині дорівнює  $C$ , то концентрації катіона і аніона дорівнюють  $\alpha C$ , а концентрація недисоційованої частини  $(1-\alpha)C$ . Тому

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)} \quad (7)$$

Вимірювання електропровідності розчину електроліту ґрунтується на знаходженні величини його опору електричному струму методом компенсації, тобто порівнянням невідомого опору з відомим. Схему мосту змінного струму для вимірювання опору розчинів електролітів зображено на рисунку.

Загальний опір розчину є пропорційним відстані між електродами  $L$  і зворотно пропорційний їх площі  $S$ :

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (8)$$

де коефіцієнт пропорційності  $\rho$  називається *питомим опором* розчину.

Якщо в процесі вимірювань  $S$  і  $L$  залишаються сталими, тоді

$$k = 1/\rho = k/R, \quad (9)$$

де  $k = l/S$  - стала електродів.

#### Порядок роботи.

1. Для визначення сталої електродів необхідно виміряти опір стандартних розчинів електролітів. Як правило, це 0,05 або 0,02 н розчин  $\text{KCl}$ . Значення питомої електропровідності розчинів  $\text{KCl}$  за різних температур наведено у довідниках.

У посудину для вимірювання електропровідності, промивши її дистильованою водою і два-три рази розчином  $\text{KCl}$ , наливають близько 20 мл розчину 0,02 н  $\text{KCl}$ . Рівень розчину

$\text{Cl}$  у посудині повинен перевищувати на 3-5 мм верхній край електродів. При всіх вимірюваннях об'єм рідини в посудині має бути однаковим, тому заповнювати посудину треба за допомогою піпетки. Через 10-15 хв після заповнення посудини починають вимірювання.

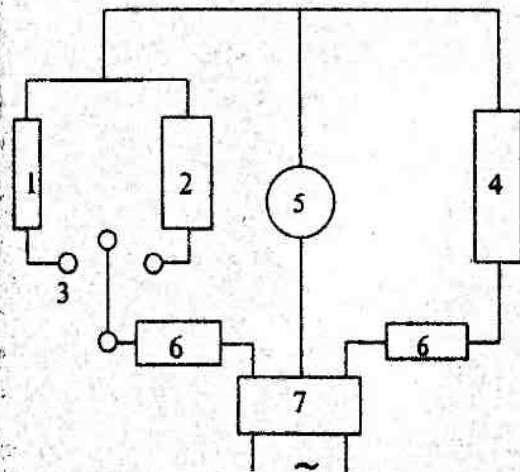


Схема мосту змінного струму для вимірювання опору розчинів електролітів:

1 - магазин емкостей; 2 - магазин опорів; 3 - перемикач; 4 - опір, який визначається; 5 - індикатор нуля (осцилограф); 6 - сталі та рівні опори плечей мосту; 7 - джерело живлення (генератор звукової частоти)

Посудину підключають до схеми і визначають опір розчину електроліту. Сталу електродів  $k$  розраховують за рівнянням (9).

2. Після закінчення вимірювань для визначення сталої електродів розчин  $\text{KCl}$  виливають, посудину ретельно промивають і заповнюють розчином, що досліджується (1 н розчин оцтової кислоти). Посудину термостатують протягом 10-15 хв і вимірюють опір. Після цього з посудини піпеткою відбирають 20 мл розчину і додають 20 мл дистильованої води. Вода повинна мати ту ж саму температуру, що й розчин. Одна піпетка на 20 мл повинна використовуватися для розчину, а друга (також на 20 мл) - для доливання води.



Після розведення посудину обережно струшують для перемішування розчину і через 2-3 хв вимірюють опір розчину електроліту. Операції розведення повторюють п'ять-шість разів і для кожної концентрації електроліту вимірюють опір. Експериментальні дані заносять у таблицю:

Концентрація розчину	Опір розчину	$\kappa$	$\lambda$	$\alpha$	$K_{дис}$

Визначивши опір для кожного значення концентрації розчину електроліту, що досліджується, розраховують питому та еквівалентну електропровідність за необмеженого розведення за рухливостями іонів за допомогою рівняння (11).

Визначають ступінь дисоціації та константу електролітичної дисоціації для кожної концентрації слабкого електроліту за рівняннями (4) і (7). Порівнюють розраховану константу дисоціації з літературними даними і розраховують похибки. Далі будують графіки в координатах  $\kappa - C$ ,  $\lambda - C$ ,  $\alpha - C$ .

Література: [21, с. 180-194; 23, с. 269-284; 23, с. 235-241, 244-247; 24, с. 268-281; 25, с. 249-262; 26, с. 123].

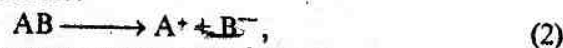
### Робота № 10/2. Визначення розчинності та добутку розчинності важкорозчинної солі методом вимірювання електропровідності

**Мета роботи.** Визначити розчинність, добуток розчинності погано розчинної солі за певної температури і порівняти з величиною, наведеною в довіднику.

**Методика роботи.** Добуток розчинності - це добуток активностей іонів малорозчинних солей. За відсутності в розчині домішок добуток активностей можна замінити добутком концентрацій. Для солі  $M_n^+A_m^-$  добуток розчинності дорівнює

$$DP = a_m^{v+} \cdot a_n^{v-} \approx C_m^{v+} \cdot C_n^{v-} \quad (1)$$

Для визначення розчинності малорозчинних електролітів, що дисоціюють за схемою:



можна використати метод електропровідності.

Якщо  $S$  - розчинність даної речовини, моль/л, а  $\kappa$  - питома електропровідність насиченого розчину цієї речовини, то еквівалентна електропровідність розчину дорівнює

$$\lambda = \frac{1000\kappa}{S} \quad (3)$$

Як правило, насичений розчин у цьому разі настільки зведений, що  $\lambda$  за даної концентрації мало відрізняється від еквівалентної електропровідності за нескінченного розведення. Величину  $\lambda$  можна обчислити за рухливостями окремих іонів електроліту. Таким чином, знаючи величину  $\lambda_0$  ( $\lambda_0 = I_{A^+} + I_{B^-}$ ) і визначаючи дослідним шляхом  $\kappa_{соли}$ , можна розрахувати розчинність за рівнянням

$$S = \frac{1000 \kappa_{соли}}{I_{A^+}^0 + I_{B^-}^0} \quad (4)$$

При цьому треба брати до уваги те, що електропровідність цих розведених розчинів є невеликою і порівняною з електропровідністю води. Тоді величину  $\kappa$  розраховують як різницю:

$$\kappa_{соли} = \kappa_p - \kappa_{води} \quad (5)$$

$\kappa_p$  - питома електропровідність досліджуваного розчину, а  $\kappa_{води}$  - питома електропровідність води.

Електропровідність вимірюють за допомогою містка Вольфауша (рисунок до роботи № 10/1). Вимірювання електропровідності розчину електроліту ґрунтується на знаходженні величини його опору електричному струму методом компенсації, тобто порівнянням невідомого опору з відомим. Загальний опір посудини з розчином є пропорційним



відстані між електродами  $L$  і зворотно пропорційним їх площі  $S$ :

$$R = \frac{\beta \rho L}{S} \quad (6)$$

Якщо в процесі вимірювань  $\beta$ ,  $S$ ,  $L$  залишаються сталими, то

$$k = 1/\rho = k/R, \quad (7)$$

де  $k = \beta L/S$  - стала посудини.

#### Порядок роботи.

1. Для визначення сталої посудини ( $k$ ) необхідно виміряти опір стандартного розчину електроліту (0,02 н КСІ). Значення питомої електропровідності розчину КСІ за різних температур наведено в довідниках. У посудину для електропровідності, яку попередньо промито дистильованою водою і два-три рази розчином КСІ, наливають 20 - 40 мл розчину 0,02 н КСІ. Рівень розчину КСІ у посудині повинен перевищувати на 3 - 5 мм верхній край електродів. Через 10 - 15 хв після заповнення посудини, приступають до вимірювань опору. Посудину підключають до схеми і визначають величину опору, що відповідає мінімальному сигналу осцилографа. Сталу посудини  $k$  розраховують за рівнянням (7). Після закінчення вимірювань для визначення сталої посудини розчин КСІ виливають, а посудину старанно промивають.

2. Для визначення електропровідності води беруть двічі перегнану, перекип'ячену воду ( $k \approx 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), заливають її в посудину і через 10 - 15 хв проводять вимірювання опору.

3. Невелику кількість ( $\sim 3$  г) мало розчинної сполуки ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ) ретельно розтирають у ступці й переносять у колбу, де промивають декілька разів очищеною водою, електропровідність якої визначено раніше. Промиту сіль заливають водою і через 10 - 15 хв розчин злегка струшують і невелику порцію каламутного, але без осаду, розчину переносять у вимірювальну посудину. Дочекавшись, коли розчин стане прозорим, проводять вимірювання його опору.

4. З осаду, що залишився в колбі, зливають воду, додають нову порцію світлої води і через 10 - 15 хв повторюють попередню операцію. Ці операції оновлення розчину проводять до встановлення сталого значення опору, за яким і розраховують питому електропровідність і розчинність солі згідно з формулами (4) і (5). Експериментальні дані заносять у таблицю:

Заповнення посудини	Опір розчину	$k$
Вода		
Розчин солі		
1.		
2.		
3.		

5. Знайдену величину розчинності  $S$  треба перевести в г/он/л і розрахувати добуток розчинності. Добуток розчинності  $n$ -і-зарядного електроліту  $DP = C^2$ .

Література: [21, с. 180-194; 22, с. 269-275, 278-280, 285-286; 24, с. 268-281, 284-287; 25, с. 249-262, 264; 28, с. 123, 142].

#### Робота № 10/3. Визначення чисел переносу іонів у розчинах електролітів

**Мета роботи.** Визначити числа переносу іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  у розчині сірчаної кислоти.

**Методика роботи.** При проходженні через розчин електроліту сталого електричного струму на катоді відбувається відновлення, на аноді - окиснення. Цей процес називається електролізом. При електролізі з інертними електродами в розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  відбуваються такі електрохімічні процеси:



Згідно з законом Фарадея (1) кількість речовини, що відновилась або окиснилась,  $n$  (молів) є пропорційною

загальній кількості електрики  $e_F$ , що пройшла через розчин електроліту, і електрохімічному еквіваленту цієї речовини  $a$ . Для перетворення 1 г-екв речовини потрібно  $F = 96500$  Кл (число Фарадея).

$$n = \frac{m}{a} = \frac{It}{96500} = e_F \quad (1)$$

де  $m$  - маса речовини;  $I$  - сила струму;  $t$  - час.

При електролізі іони переносять електричні заряди в розчині.

Перенос електрики в розчині сірчаної кислоти здійснюється іонами  $H_3O^+$  і  $SO_4^{2-}$  (концентрація  $OH^-$  дуже мала).

Через кожен електрод проходять однакові кількості електричного струму, але кожен вид іонів переносить неоднакову частку електричного струму завдяки різним швидкостям руху іонів.

Кількість електричного струму, що переноситься катіонами та аніонами ( $j_+$ ,  $j_-$ ), є пропорційною їх заряду  $z$ , концентрації  $C$  (моль/см<sup>3</sup>) та швидкості спрямованого руху іонів ( $v_z$ ) у розчині, яка дорівнює  $v_z = u_z E/l$ :

$$\begin{aligned} j_+ &= z_+ C_+ u_+ E/l F, \\ j_- &= z_- C_- u_- E/l F. \end{aligned} \quad (2)$$

Частку електричного струму, що переноситься катіонами або аніонами, називають числом переносу катіона або аніона ( $t_+$ ;  $t_-$ ):

$$\begin{aligned} t_+ &= \frac{j_+}{j_+ + j_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \\ t_- &= \frac{j_-}{j_+ + j_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \end{aligned} \quad (3)$$

Таким чином, число переносу іона можна виразити відношенням абсолютної швидкості іона  $u_z$  до суми абсолютних швидкостей обох іонів.

Добуток абсолютної швидкості іона на число Фарадея називається еквівалентною електропровідністю (рухливістю) іона:

$$\lambda_+ = Fu_+ \quad \lambda_- = Fu_- \quad (4)$$

Відношення еквівалентних електропровідностей (рухливостей) іона та електроліта також дорівнює числу переносу:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (5)$$

Сума чисел переносу катіона та аніона дорівнює одиниці:

$$t_+ + t_- = 1 \quad (6)$$

Під час електролізу внаслідок переміщення іонів під впливом поля і перетворень на електродах відбувається зміна концентрації електроліту в розчині біля обох електродів. Визначивши цю зміну, можна знайти числа переносу по відношенню зміни кількості електроліту біля аноду (або катоду) до загальної кількості розкладеного електроліту ( $n$ ):

$$t_- = \frac{\Delta n_k}{n}, \quad t_+ = \frac{\Delta n_a}{n} \quad (7)$$

де  $\Delta n_a$  - збільшення вмісту сірчаної кислоти в анодному просторі, а  $\Delta n_k$  - зменшення вмісту сірчаної кислоти в катодному просторі.

Загальна кількість електрики, що пройшла через розчин, визначається за допомогою кулонометрів.

Мідний кулонометр (ваговий) складається з мідних електродів - пластинок, занурених в розчин електроліту такого складу:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$  - 150 г/л;

$H_2SO_4$  - 50 г/л;

$C_2H_5OH$  - 50 г/л.

На межі поділу електрод - електроліт відбуваються процеси



Визначення кількості електрики, що пройшла через розчин, проводиться за рівнянням

$$e_F = \frac{m}{31,77}, \quad (8)$$

де  $m$  - маса міді, яка виділилась на катоді, г; 31,77 - хімічний еквівалент міді.

**Порядок роботи.** Схему пристрою для визначення чисел переносу іонів наведено на рисунку.

1. Перед початком досліду катод (мідну пластинку) чистять наждачною шкуркою; промивають дистильованою водою та ацетоном, висушують на повітрі і зважують на аналітичних терезах.

2. У мідний кулонометр наливають електроліт - розчин такого складу:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 150 г/л;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 50 г/л;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  - 50 г/л.

3. Зважують пусті анодну і катодну посудини.

4. У посудини електролізера наливають 100 мл 0,05 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

5. Зважують посудини з розчином кислоти. Із різниці знаходять масу розчину в кожній з посудин.

6. Підключають електролізер до пристрою і пропускають струм силою 20 - 40 мА протягом 1 - 1,5 год.

7. Під час протікання електролізу визначають початкову концентрацію  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для цього 10 мл розчину кислоти відтитрують 0,05 н розчином їдкою натру в присутності метилового оранжевого.

8. Після електролізу з катодної й анодної посудини відбирають піпеткою дві-три проби по 10 мл і титрують їх 0,05 н розчином їдкою натру.

9. Катод мідного кулонометра після промивання і просушування зважують на аналітичних терезах.

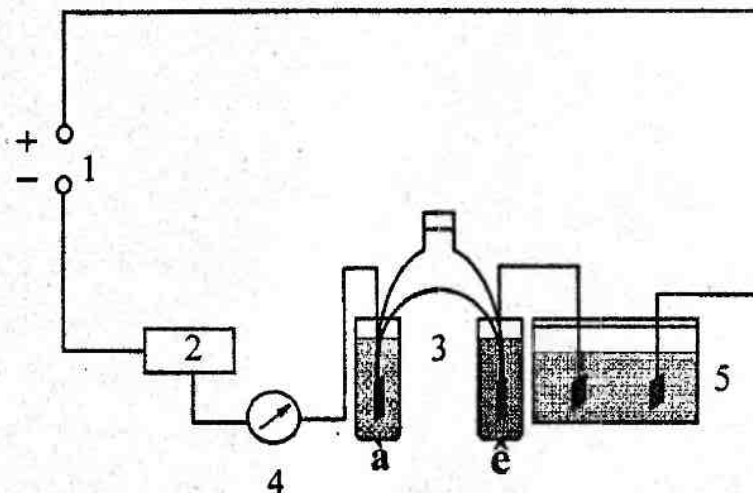


Схема пристрою для визначення чисел переносу іонів: 1 - джерело постійного струму; 2 - реостат; 3 - електролізер для визначення чисел переносу іонів (а - анодна посудина, к - катодна посудина); 4 - міліамперметр; 5 - мідний кулонометр.

10. Експериментальні дані заносять у таблицю:

№ проби	Об'єм титрованого розчину на 10 мл проби, см <sup>3</sup>			
	до електролізу	після електролізу		
		анодний шар	катодний шар	середній шар
1				
2				
3				
середнє				

Форма звіту:

Час електролізу:

початок, год, хв.

Кінець, год, хв.

Тривалість, хв

Сила току, мА.

Концентрація розчину для титрування С, г-екв/л.

Об'єм шару, см<sup>3</sup>

катодного V<sub>к</sub>

анодного V<sub>а</sub>

середнього V<sub>сер</sub>

Визначення загальної кількості розкладеного електроліту у мідному кулонометрі.

Маса мідного катоду, г:

до електролізу

після електролізу

Маса осадженої міді, г

n = г-екв.

**Обчислення чисел переносу.** Під час електролізу сірчаної кислоти число переносу аніона дорівнює відношенню зміни кількості кислоти біля аноду або катоду ( $\Delta n_a$  або  $\Delta n_k$ ) до загальної кількості розкладеного електроліту n:

$t_{SO_4^{2-}} = \Delta n_a / n = \Delta n_a / e_F$ , причому

$$\Delta n_a = \frac{(V_{NaOH,2} - V_{NaOH,1}) V_a C_{NaOH} 10^{-3}}{V} \text{ г-екв.,} \quad (9)$$

де  $V_{NaOH,1}$  і  $V_{NaOH,2}$  - середні об'єми лугу, що витрачався на титрування V см<sup>3</sup> анодного розчину до і після досліду, см<sup>3</sup>;  $V_a$  - об'єм рідини з анодного простору, см<sup>3</sup>;  $C_{NaOH}$  - концентрація титрованого розчину лугу, г-екв./л.

Число переносу катіона  $t_+ = 1 - t_{SO_4^{2-}}$ , або \_\_\_\_\_.

Аналогічно обчислюють  $\Delta n_k$  і  $t_{SO_4^{2-}}$  - за зменшенням кислоти в катодному просторі.

Обчислення чисел переносу

Число переносу аніона (катіона):

по анодному шару

по катодному шару

Середнє значення числа переносу аніона (катіона)

Число переносу катіона (аніона)

Література: [21, с. 180-188, 199-206; 23, с. 235-240, 252-261; 25, 249-253, 271-277; 26, с. 122-123].

## 11. ТЕРМОДИНАМІКА ТА КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Термодинаміка гальванічного елемента. Визначення термодинамічних параметрів хімічної реакції, що протікає в гальванічному елементі. Класифікація електродів (1-го та 2-го роду, газові, кисно-відновні) та електрохімічних ланцюгів (хімічні, концентраційні). Залежність електрорушійної сили (ЕРС) та потенціалів електродів від концентрації (активності) потенціалвизначаючих іонів, рівняння Нернста.

Електричні ланцюги з переносом та без переносу іонів. Дифузійний потенціал. Визначення коефіцієнтів активності електроліту методом ЕРС. Розрахунок констант рівноваги окисно-відновних реакцій за даними ЕРС.

Хімічні процеси при електролізі, види електродної поляризації, напруга розкладу. Перенапруга розкладу водню, рівняння Тафеля. Теорія повільної рекомбінації атомів водню. Будова подвійного електричного шару, теорія повільного розряду іонів H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

Основи теорії корозії та засобів захисту від неї.

Література: [1-5, 7, 9-12].

### *Робота № 11/1. Визначення електрорушійних сил (ЕРС) гальванічних елементів і електродних потенціалів*

**Мета роботи.** Виміряти за допомогою компенсаційної схеми ЕРС гальванічних елементів, складених із цинкового, кадмієвого, свинцевого, мідного, хлорсрібного електродів. За ЕРС елементів, складених із хлорсрібного і металового електродів, обчислити



стандартний потенціал  $E_{M/M^{+z}}^0$  усіх досліджуваних електродів і порівняти їх з довідковими даними.

Використовуючи довідкові значення  $E_{M/M^{+z}}^0$ , обчислити ЕРС елементів, складених із двох різних металевих електродів  $\left( E = E_{M_1/M_1^{+z_1}}^0 - E_{M_2/M_2^{+z_2}}^0 \right)$  і порівняти з експериментально виміряними.

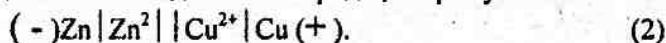
**Методика роботи.** Система, що складається з металу, зануреного в розчин добре розчинної його солі, є електрод 1-го роду. Стрибок потенціалу на межі поділу метал - розчин розраховується за рівнянням Нернста:

$$E_{M/M^{+z}} = E_{M/M^{+z}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{+z}}}{a_M}, \quad (1)$$

де  $E_{M/M^{+z}}^0$  - стандартний електродний потенціал. Електрод, утворений із металевої пластини, вкритої погано розчинною сіллю цього металу і зануреної у водний розчин добре розчинної речовини, аніон якої є таким самим, як і у погано розчинної солі, є електродом 2-го роду. Електроди 2-го роду мають стабільне значення електродного потенціалу, і тому їх використовують як електроди порівняння. Такими є хлорсрібний, каломельний електроди. Нижче наведено потенціали каломельного електроду залежно від концентрації  $Cl^-$ :

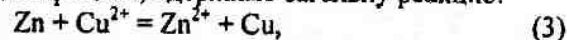
Концентрація $KCl$ , моль/л	0,1	1	3,5	нас.
$E$ , В за 297 К	0,3341	0,2812	0,2501	0,2415

Два різні електроди, з'єднані між собою, являють хімічне джерело струму, або гальванічний елемент. Наприклад, елемент, складений із цинкового і мідного електродів, зображується так:



На цинковому електроді при замиканні елемента провідником 1-го роду відбувається такий процес:  $Zn - 2e = Zn^{2+}$ . Тому цей електрод має надлишок електронів, тобто його заряд - негативний.

На мідному електроді відбувається процес відновлення:  $Cu^{2+} + 2e = Cu$ . Склавши ці два процеси, одержимо загальну реакцію:



яка лежить в основі роботи даного гальванічного елемента.

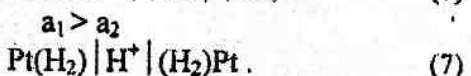
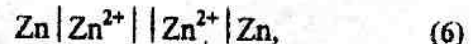
Якщо дифузійний потенціал є близьким до нуля, то ЕРС елемента дорівнює:

$$\begin{aligned} E &= E_{Cu/Cu^{2+}} - E_{Zn/Zn^{2+}} = E_{Cu/Cu^{2+}}^0 - E_{Zn/Zn^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = \\ &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}, \end{aligned} \quad (4)$$

де  $E^0$  - стандартна ЕРС гальванічного елемента, за допомогою якої обчислюють константу рівноваги реакції (3):

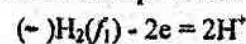
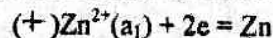
$$E^0 = \frac{RT}{2F} \ln K. \quad (5)$$

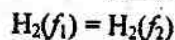
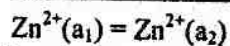
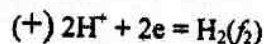
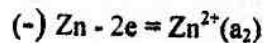
Крім розглянутих гальванічних елементів (їх ще називають хімічними), є концентраційні, які складаються з однакових за своєю електрохімічною дією електродів, але з різними активностями компонентів металевої частини електроду або електродіту:



$$f_1 > f_2$$

При замиканні зовнішнього ланцюга концентраційного елемента на його електродах відбуваються процеси, пов'язані із вирівнюванням активностей або фугітивностей речовин:





Зрозуміло, що елементи (6,7) будуть працювати доти, доки активності іонів  $\text{Zn}^{2+}$  або фугітивності водню не вирівнюються. ЕРС концентраційних елементів легко вивести, використовуючи рівняння Нернста (1):

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \text{ або } E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_1}{f_2}. \quad (8)$$

Часто в рівняннях (8) активності іонів і фугітивності газів замінюють концентраціями або тисками.

Найбільш точно ЕРС гальванічних елементів вимірюють компенсаційним методом, який дозволяє уникнути поляризації електродів та падіння ЕРС на внутрішньому опорі вимірювальних приладів, наприклад, вольтметра.

Найпростішу електричну схему, що використовується в компенсаційному методі, зображено на рис. 1.

До кінців реохорда  $ab$  (тонкий однорідний дріт, натягнутий на лінійку) приєднують акумулятор  $A$ . У боковий ланцюг підключають послідовно досліджуваний елемент, чутливий гальванометр  $G$  та ключі  $K_1$  і  $K_2$ . При цьому позитивні полюси акумулятора і досліджуваного елемента підключають до одного кінця реохорда. Переміщуючи контакт  $C$  і замикаючи ключі  $K_1$  і  $K_2$  на короткий час, знаходять таке положення, щоб через гальванометр не протікав струм (точка компенсації). Струми в ланцюгах акумулятора і елемента є протилежно спрямованими, тому компенсація можлива за співвідношення:

$$\frac{E_A}{R} = \frac{E_{DE}}{r}, \quad (9)$$

де  $E_A$  і  $E_{DE}$  - електрорушійні сили акумулятора і досліджуваного елемента.

Враховуючи, що  $R/r = ab/ac$ , рівняння (9) можна переписати:

$$\frac{E_A}{ab} = \frac{E_{AA}}{ac}. \quad (10)$$

Оскільки значення  $E_A$  невідоме і може змінюватись з часом, для його визначення в боковий ланцюг замість елемента  $DE$  слід підключити елемент з відомим і практично постійним значенням ЕРС. Для цього найчастіше використовують насичений нормальний елемент Вестона, ЕРС якого залежить від температури:

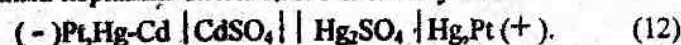
$$E_T = E_{293} - 0.4063 \cdot 10^{-5} (T - 293). \quad (11)$$

Очевидно, що температурний коефіцієнт ЕРС є малим.

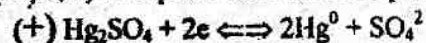
Елемент Вестона являє собою  $H$ -подібну скляну посудину (рис. 2).

У дно кожного з колін посудини вляяно дроти, що слугують полюсами елемента. В одне коліно заливають ртуть, в друге - рідку амальгаму кадмію (12,5%) за температури  $70^\circ\text{C}$ . Рівні ртуті та амальгами ртуті становлять близько 0,5 см. На поверхні ртуті розміщують пасту, одержану шляхом розтирання ртуті з твердими  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  та  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  у присутності дуже невеликої кількості насиченого розчину  $\text{CdSO}_4$ . Потім в обидва коліна вносять дрібні кристали  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  (приблизно до половини посудини) і заливають насиченим розчином  $\text{CdSO}_4$ .

Зверху обидва коліна закривають або закривають парафінованими корками. Схема цього елемента така:



Запишемо рівняння реакцій, які протікають на електродах:



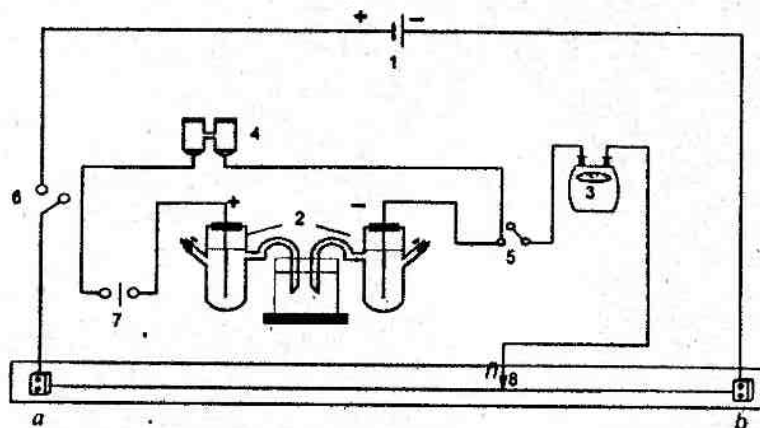


Рис.1. Схема пристрою для вимірювання ЕРС компенсаційним методом:

1 - акумулятор (А); 2 - гальванічний елемент, що досліджується; 3 - гальванометр (Г); 4 - нормальний елемент; 5,6 - вимикач (телеграфний ключ, ключі К<sub>1</sub> та К<sub>2</sub>); 7 - перемикач; 8 - рухливий контакт (С)

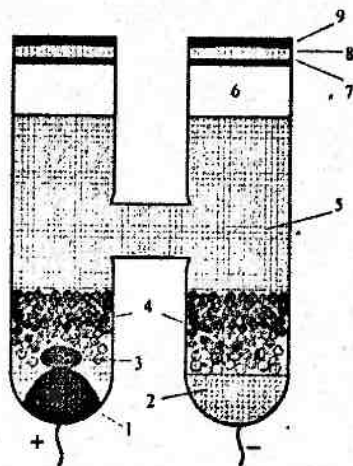
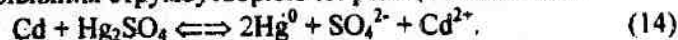


Рис.2. Схема нормального елемента Вестона:

1 - ртуть; 2 - амальгама кадмію; 3 - суміш сульфатів кадмію і ртуті; 4 - кристали сульфату кадмію; 5 - насичений розчин сульфату кадмію; 6 - бульбашка повітря; 7 - парафін; 8 - корок; 9 - менделєєвська замазка

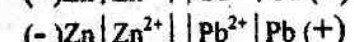
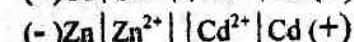
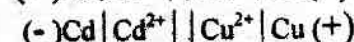
Сумарне рівняння струмоутворюючої реакції в елементі:



ЕРС нормального елемента дорівнює 1,083 В.

Порядок роботи.

1. Виміряти ЕРС акумулятора.
2. Приготувати ряд електродів 1-го роду, скласти з них елементи виду



3. Під'єднати кожен з них до компенсаційної схеми, виміряти довжини плечей реохорда в точках компенсації й записати ці дані в табл. 1.

4. Обчислити ЕРС за рівнянням

$$E_x = E_B \frac{ab_x}{ab_0}$$

і порівняти із значеннями, розрахованими із стандартних електродних потенціалів.

5. Скласти гальванічні елементи виду  $M | M^{+2} || \text{KCl}_{(\text{нас.})} | \text{AgCl} | \text{Ag}$ , де М - Zn, Cd, Pb, Cu.

6. Виміряти довжини плечей реохорда в точках компенсації, записати в таблицю.

7. Вирахувати ЕРС цих елементів та значення потенціалів досліджуваних електродів, врахувавши, що  $E_{\text{дл.ор.}} = 0,22 \text{ В}$ .

8. Обчислити абсолютні та відносні похибки всіх визначених електродних потенціалів.

- 9\*. Скласти батарею із двох гальванічних елементів, з'єднаних послідовно або паралельно, виміряти їх ЕРС і порівняти з розрахованими із стандартних електродних потенціалів.



Таблиця 1

Схема гальванічного елемента	$ab_x$	$E_x$	$E_{\text{додан.}}$	Абсолютна похибка	Відносна похибка, %

Таблиця 2

Схема гальванічного елемента	$ab_x$	$E$	$E(M/M^{n+})$ експерим.	$E(M/M^{n+})$ табл.	Відносна похибка, %

\* - Індивідуальне завдання, яке виконується за вказівкою викладача.

Література: [21, с. 148-149].

### Робота № 11/2. Електрорушійні сили концентраційних елементів

**Мета роботи.** На основі виміряних ЕРС концентраційних ланцюгів обчислити дифузійні потенціали і числа переносу іонів  $H^+$  та  $Cl^-$ .

**Методика роботи.** Електричні ланцюги, в яких обидва електроди є однаковими за своєю природою, але відрізняються активністю одного або декількох компонентів, що беруть участь в електродних процесах, називаються *концентраційними ланцюгами (елементами)*. Електрична енергія в цих елементах виникає за рахунок вирівнювання концентрацій речовин. Концентраційні елементи поділяють на елементи:

- з перенесенням іонів;
- без перенесення іонів.

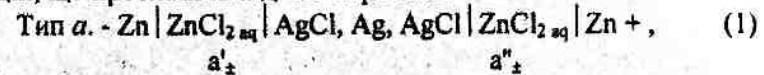
Концентраційними ланцюгами без перенесення іонів є елементи:

*а)* з однаковими електродами, які відрізняються концентраціями окиснених або відновлених форм речовин, але між розчинами відсутній безпосередній контакт;

*б)* з електродами із двох сплавів (амальгам), однакових за природою, але з різними концентраціями, які занурені в один і той самий електроліт;

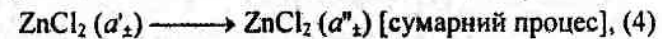
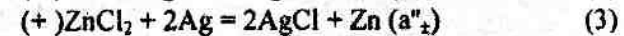
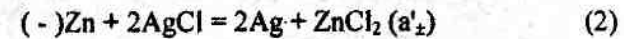
*в)* з газовими електродами, однаковими за природою, але з різними тисками газів і з одним розчином електроліту.

Нижче наведено приклади концентраційних елементів типів *а-в* і реакцій, що протікають під час їх роботи:

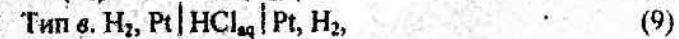
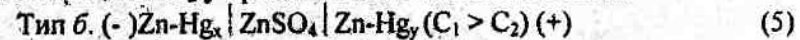


причому  $a'_z > a''_z$ .

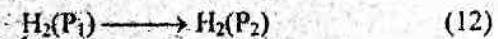
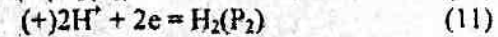
При роботі елемента (1) на електродах протікають такі реакції:



де  $a'_z, a''_z$  - середньоіонні активності  $\text{ZnCl}_2$ . Електрична енергія в розглянутому елементі виникає за рахунок вирівнювання концентрації  $\text{ZnCl}_2$  у правій та лівій частині елемента.



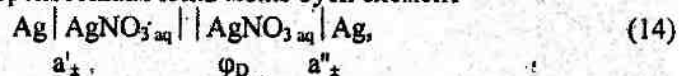
причому  $P_1 > P_2$ .



ЕРС цього газового концентраційного елемента без перенесення виникає за рахунок вирівнювання тиску водню на обох електродах і обчислюється за рівнянням:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_1}{P_2}; \quad E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (13)$$

Концентраційними елементами з перенесенням іонів називаються елементи з однаковими електродами, але електроліти мають різні концентрації і між ними існує безпосередня межа поділу. Звичайно на межі поділу двох рідин розміщують пористі перетини, щоб уповільнити змішування розчинів. На межі поділу двох рідких фаз виникає дифузійний потенціал за рахунок різної рухливості іонів при їх переміщенні з більш концентрованого в менш концентрований розчин. Прикладом концентраційного елемента з перенесенням іонів може бути елемент



де  $a'_\pm > a''_\pm$ .

Дифузія  $\text{AgNO}_3$  відбувається зліва направо. Оскільки рухливість аніона  $\text{NO}_3^-$  є більшою, ніж катіона  $\text{Ag}^+$ , то аніони перетинають межу поділу між розчинами швидше, ніж катіони. При цьому ліворуч від межі поділу з'являються надлишковий позитивний, а праворуч - негативний заряд. Тому на межі двох розглянутих розчинів виникає подвійний електричний шар.

При віддаленні від межі поділу рідких фаз у глиб розчинів концентрації іонів вирівнюються за рахунок їх теплового руху, і дифузійний потенціал поступово зменшується та на деякій відстані стає рівним нулю.

Для зменшення дифузійного потенціалу на межі поділу розчинів електролітів розміщують сольовий місток, який являє собою U-подібну трубку, заповнену агар-агаром і витриману в насиченому розчині  $\text{KCl}$  або  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Зменшення дифузійного потенціалу пояснюється тим, що рухливості іонів вказаних солей є

близькими:  $l(\text{NH}_4^+) = 73,5$ ;  $l(\text{NO}_3^-) = 71,44$ ;  $l(\text{K}^+) = 73,52$ ;  $l(\text{Cl}^-) = 76,34$ .

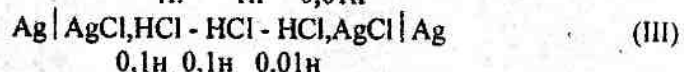
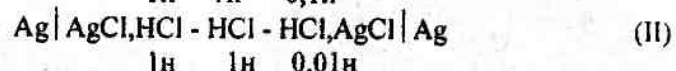
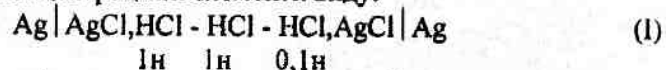
Дифузійний потенціал та ЕРС концентраційних елементів розраховують за рівняннями:

$$\varphi_D = \frac{|\lambda_+ - \lambda_-|}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'_\pm}{a''_\pm}, \quad (15)$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'_\pm}{a''_\pm}. \quad (16)$$

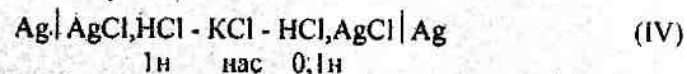
### Порядок роботи.

1. Приготувати три розчини соляної кислоти.
2. Зібрати концентраційні елементи виду:



та виміряти ЕРС, які включають дифузійні потенціали.

3. Щоб переконатися в можливості усунення дифузійних потенціалів, необхідно в ланцюгах (I-III) використовувати як єдинувальну рідину не розчини соляної кислоти, а насичений розчин хлориду калію. Наприклад, ланцюг (I) матиме такий вигляд:



Одержані дані записати в таблицю.

Елемент	Е, В	Елемент	Е, В	$\varphi_D$ , В
I		IV		
II		V		
III		VI		

Обчислити величини дифузійних потенціалів як різницю між  $E$  та  $E'$ .

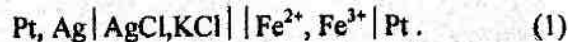
4. З одержаних величин  $\varphi_D$  розрахувати числа переносу іонів  $H^+$  та  $Cl^-$  згідно з формулою (14).

Література: [26, с. 123,143,148; 27, с. 94-106, 114-116].

### Робота № 11/3. Визначення стандартного окисно-відновного потенціалу

**Мета роботи.** Визначити окисно-відновний потенціал системи  $Fe^{2+}, Fe^{3+}/Pt$  за різних концентрацій іонів в розчині, обчислити стандартний окисно-відновний потенціал.

**Методика роботи.** У роботі вимірюється ЕРС гальванічного елемента



З одержаних величин ЕРС визначають потенціал окисно-відновного електроду в умовах досліду і обчислюють стандартний окисно-відновний потенціал і константу рівноваги електродної реакції.

**Порядок роботи.** Для дослідів необхідно приготувати слабко підкислені 0,05 н розчини сульфатів або хлоридів заліза різного ступеня окиснення (II і III) і титруванням визначити концентрації вихідних розчинів. Методику титрування описано нижче. З цих розчинів готують суміші з різним співвідношенням окисненої та відновленої форм іонів заліза, наприклад:

$FeCl_2$ , мл 10 20 30 40 90

$FeCl_3$ , мл 40 30 20 30 10

Для приготування окисно-відновного електроду в склянку посудину наливають одну з підготовлених сумішей і занурюють в неї платиновий електрод. Платину попередньо очищають у хромовій суміші і промивають дистильованою водою.

Далі збирають гальванічний елемент (1) і компенсаційним методом вимірюють його ЕРС. Для кожної приготовленої суміші солей заліза вимірювання проводять декілька разів через проміжки 5-10 хв до встановлення постійних значень.

Після закінчення вимірювань досліджуваній розчин аналізують на вміст іонів  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$ . Вміст заліза II визначають титруванням 10 мл розчину 0,1 н розчином  $KMnO_4$  ( $V_1$ ) у присутності реактиву Диммермана-Рейнгарда ( $MnSO_4, H_2SO_4, H_3PO_4$ ). Для визначення вмісту заліза III до 10 мл розчину додають 1,5 - 2 г сухого йодиду залію і титрують 0,1 н розчином  $Na_2S_2O_3$  у присутності крохмалю. Титрування по вторюють два-три рази. Аналогічні вимірювання аналізи проводять з іншими досліджуваними розчинами<sup>3</sup>.

Оскільки окисно-відновний потенціал системи  $Fe^{3+}, Fe^{2+}$  є більш позитивним, ніж потенціал каломельного електроду, то виміряний ЕРС (E) дорівнює:

$$E = \varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - \varphi_{Cl^-, Hg_2Cl_2, Hg} \quad (2)$$

Виходячи з цього рівняння, обчислюють  $\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}$  для кожного досліджених елементів. Далі за значеннями  $\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}$  розраховують стандартний електродний потенціал  $\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0$  і константу рівноваги електродної реакції за рівнянням:

$$\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}; \quad (3)$$

$$\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 = \frac{RT}{F} \ln K. \quad (4)$$

Якщо наближено вважати коефіцієнти активності іонів  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  в досліджуваних розчинах рівними одиниці, співвідношення активностей в (3) можна замінити співвідношенням концентрацій:

<sup>3</sup> Якщо вважати, що концентрації розчинів протягом часу виконання роботи не змінюються, можна обмежитись титруванням лише вихідних розчинів. За одних умов нормальностей вихідних розчинів відношення концентрації три- і дво-валентного заліза, яке необхідне для розрахунків, можна замінити відношенням об'ємів вихідних розчинів, що йдуть на виготовлення сумішей.



$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (5)$$

За однакової концентрації розчинів  $\text{KMnO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  рівняння (4) має вигляд:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6)$$

Для більш точних розрахунків необхідно враховувати коефіцієнти активності іонів, які можна обчислити за іонною силою розчинів, використовуючи рівняння теорії сильних електролітів Дебая-Хюккеля.

Література: [21, с. 128-150; 22, с. 286-300, 305, 306; 23, с. 262-277, 290-299; 24, с. 288-302, 308, 309; 25 283-298; 26, с. 89, 143].

#### Робота № 11/4. Визначення коефіцієнта активності електроліту методом вимірювання ЕРС

**Мета роботи.** Визначити середній коефіцієнт активності хлористого водню в розчинах соляної кислоти різної концентрації.

**Методика роботи.** Активність іона - це "ефективна" концентрація, яку використовують замість справжньої концентрації в термодинамічних рівняннях, виведених для ідеальних розчинів. Коефіцієнт активності іона - це відношення активності іона до його концентрації

$$\gamma_i = a_i / m_i \quad (1)$$

Виміряти активність (або коефіцієнт активності) окремого виду іонів неможливо, тому на практиці використовують середні коефіцієнти активності  $\gamma_{\pm}$ , які виражаються через активності окремих іонів рівнянням

$$\gamma_{\pm} = \Pi \gamma_i^{v_i} \quad (2)$$

де  $v_i$  - кількість іонів даного виду в молекулі електроліту.

Щодо хлориду водню вказані рівняння мають вигляд:

$$a_{\text{H}^+} = m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+};$$

$$a_{\text{Cl}^-} = m_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-};$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}} \quad (3)$$

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = \sqrt{m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}} = m_{\text{HCl}} \cdot \gamma_{\pm}$$

Найточніше середній коефіцієнт активності вимірюють методом ЕРС. Оскільки електрорушійна сила являє собою різницю між електродних потенціалів, то при вимірюванні  $\gamma_{\pm}$  треба один із електродів вибрати таким, щоб він був оберненим відносно аніона електроліту, активність якого вимірюється, а другий - оберненим відносно катіона цього електроліту. Треба також, щоб у побудованого з вибраних електродів гальванічного елемента не було переносу іонів, тобто щоб в ньому не виникали дифузійні потенціали.

При вимірюванні  $\gamma_{\pm}$  хлориду водню один із електродів повинен бути оберненим відносно іона хлору (хлорсрібний, каломельний), другий - іонів водню (водневий, хінгдронний, скляний). Залежність потенціалів цих електродів від активності іонів виражається рівняннями Нернста:

$$\varphi_{\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}; \quad (4)$$

$$\varphi_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}.$$

Електрорушійна сила гальванічного елемента, побудованого з одного електроду і хлорсрібного або каломельного (з рахуванням (3)) дорівнює:

$$\begin{aligned}
 E &= \varphi_{\text{Cl}^-} - \varphi_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{Cl}^-}^0 - \varphi_{\text{H}^+}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \\
 &= E^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}^+}) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(m_{\text{HCl}} \cdot \gamma_{\pm})^2 = \quad (5) \\
 &= E^0 - \frac{2RT}{F} \ln m_{\text{HCl}} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} .
 \end{aligned}$$

Абсолютні значення активностей залежать від вибору стандартного стану розчиненої речовини. Для електролітів стандартний стан обирається відповідно до вимоги, щоб активність і концентрація збіглися в безмежно розведеному розчині. У цьому разі  $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ , якщо  $m \rightarrow 0$ . Тоді з рівняння (5) випливає:

$$E_{m \rightarrow 0} = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln m_{\text{HCl}}. \quad (6)$$

**Порядок роботи.** Готують розчини соляної кислоти концентрації 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001 і 0,0005 моль/л. По черзі, використовуючи кожен із цих розчинів, складають гальванічні елементи із електродів, обернених відносно іонів хлору і водню, наприклад:  $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{HCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$ .

ЕРС елемента вимірюють за допомогою потенціометра, з одержаних результатів розраховують величини  $E + (2RT/F) \ln m$ . Будують залежність в координатах  $[E + (2RT/F) \ln m] - m$  (рис. 1). Згідно з рівнянням (6) за  $m = 0$   $[E + (2RT/F) \ln m] = E^0$ .

Отже, екстраполяцією на  $\sqrt{m} = 0$  знаходять  $E^0$ . Після цього, використовуючи рівняння (5), розраховують середній коефіцієнт активності і середню активність:

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm} &= \frac{F}{2RT} (E^0 - E) - \ln m; \\
 \ln a_{\pm} &= \frac{F}{2RT} (E^0 - E).
 \end{aligned} \quad (7)$$

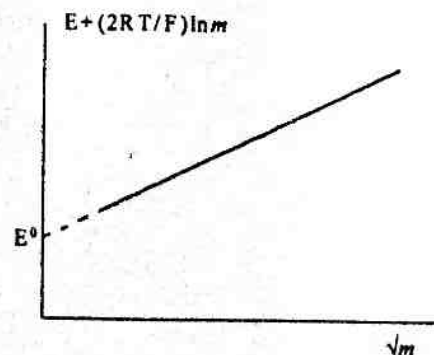


Рис. 1. Графічна залежність, що ілюструє визначення величини  $E^0$

У хінгідронного електрода потенціал є більш додатним, ніж у хлорсрібного або каломельного, тому, коли замість водневого електрода використовують хінгідронний, електрорушійна сила виражається рівняннями:

$$\begin{aligned}
 E &= \varphi_{\text{H}^+} - \varphi_{\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \left( \varphi_{\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \right) = \\
 &= E^0 + \frac{2RT}{F} \ln m + \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} .
 \end{aligned} \quad (8)$$

Ці рівняння відрізняються від рівняння (5) знаками перед доданками, що містять  $m$  і  $\gamma_{\pm}$ . Тому при обробці результатів експерименту слід розраховувати величини  $E - (2RT/F) \ln m$  і будувати графік, показаний на рис. 2.

Як і у випадку з водневим електродом,  $E^0$  знаходять екстраполяцією на  $m = 0$ , а середню активність і коефіцієнт активності (відповідно до рівняння (8)) обчислюють за формулами

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\pm} &= \frac{F}{2RT} (E - E^0) - \ln m; \\
 \ln a_{\pm} &= \frac{F}{2RT} (E - E^0).
 \end{aligned} \quad (9)$$

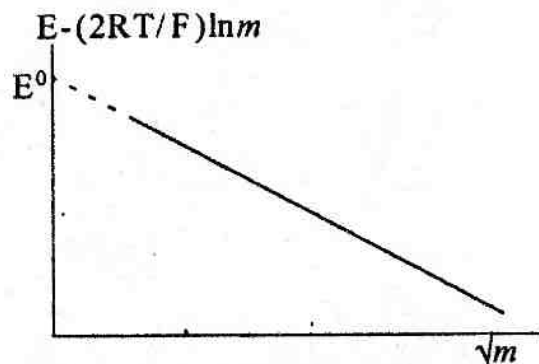


Рис.2. Графічна залежність, що ілюструє визначення величини  $E^0$

Результати вимірювань заносять у таблицю:

$m_{\text{НСІ}}$	$E$	$E \pm (2RT/F) \ln m$	$\gamma_{\pm}$	$a_{\pm}$

Література: [21, с.128-147,171-173; 23, с. 262-277, 293-299, 301-303; 24, с. 298-302, 309-312; 25, с. 283-297, 314; 26, с. 130, 133, 135].

#### Робота № 11/5. Визначення термодинамічних характеристик реакцій в гальванічних елементах

**Мета роботи.** На основі вимірювань ЕРС певного гальванічного елемента за трьох-чотирьох температур обрахувати температурний коефіцієнт,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  і  $\Delta H$  реакції, що протікає при роботі гальванічного елемента. Одержані термодинамічні характеристики порівняти з наведеними в довідниках.

**Методика роботи.** Електрорушійна сила оборотно працюючого гальванічного елемента є мірою зміни енергії Гіббса реакції, що протікає під час його роботи. Робота, що виконується гальванічним елементом за постійних тиску  $P$  і температури  $T$ , розраховується за рівнянням:

$$A_{\text{max}} = -\Delta G = zFE, \quad (1)$$

де  $F = 96487$  Кл;  $z$  - число електронів, що беруть участь у струмоутворюючому процесі;  $E$  - електрорушійна сила, В.

Відомо, що  $d\Delta G/dT = -\Delta S$ ; тому, враховуючи рівняння (1), можна записати:

$$\Delta S = zF \left( \frac{dE}{dT} \right)_p, \quad (2)$$

де  $(dE/dT)$  - температурний коефіцієнт ЕРС гальванічного елемента.

У малому температурному інтервалі залежність  $E = f(T)$  є близькою до лінійної, тому  $(dE/dT)_p \approx \Delta E/\Delta T$ .

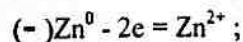
Згідно з рівнянням Гіббса - Гельмгольца  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , тому

$$G + T\Delta S \Delta H = \Delta = -nFE + TnF(dE/dT)_p. \quad (3)$$

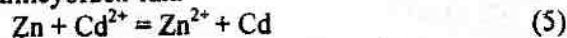
#### Порядок роботи.

1. Зібрати гальванічний елемент (за рекомендацією викладача).
  2. Виміряти за допомогою потенціометра ЕРС даного гальванічного елемента за кімнатної температури.
  3. Помістити гальванічний елемент у холодну воду або термостат за  $T = 275-280$  К, витримати його протягом 15 - 20 хв, вимірювати ЕРС і температуру впродовж 15 хв. Одержані результати усереднити.
  4. Аналогічні вимірювання провести за температур 305 - 310 К і 273 К (елемент помістити в суміш льоду і води або термостат).
  5. Побудувати залежності ЕРС від температури, визначити температурний коефіцієнт і обчислити  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  реакції, яка лежить в основі роботи гальванічного елемента.
  6. Обчислити зміни стандартних термодинамічних потенціалів  $\Delta S^0_{298}$ ,  $\Delta G^0_{298}$ ,  $\Delta H^0_{298}$  реакції за табличними даними для всіх реагентів та відносну похибку одержаних в досліді величин.
- Якщо, наприклад, досліджували гальванічний елемент виду

-  $Zn|Zn^{2+}||Cd^{2+}|Cd^0$  +, то на електродах відбувалися процеси



Загальна реакція записується так:



Використовуючи перший наслідок закону Гесса, можна обчислити зміну термодинамічних функцій реакції (5):

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{i,298}^0 - \sum_j \nu_j \Delta H_{j,298}^0; \quad (6)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta S_{i,298}^0 - \sum_j \nu_j \Delta S_{j,298}^0; \quad (7)$$

$$\Delta G_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta G_{i,298}^0 - \sum_j \nu_j \Delta G_{j,298}^0. \quad (8)$$

де через  $i$  та  $j$  позначено кінцеві та вихідні речовини реакції (5), а  $\nu_i, \nu_j$  - стехіометричні коефіцієнти реакції (5).

Література: [21, с. 128-147, 150-152; 22, с. 286-300, 310-313; 23, с. 262-277, 281-284; 24, с. 288-302, 316-319; 25, с. 283-297, 301-304; 26, с. 89, 135, 143; 27, с. 94-99, 108; 28].

### Робота № 11/6. Напруга розкладу електролітів

**Мета роботи.** Визначити напругу розкладу галогеноводневих кислот.

**Методика роботи.** Напругу розкладу визначають з експериментально вимірної залежності сили постійного струму, що проходить через електролітичну комірку, від різниці потенціалів, що подаються на електроди. Характер такої залежності показано на рис.1. Напруга розкладу  $E_p$  визначається проекцією на абсцису точки перетину дотичних до початкової й кінцевої ділянок  $I - E$  кривої. Початкова ділянка кривої відповідає інтервалу значень напруги від 0 до  $E$ , коли відбувається хімічна поляризація електродів. Остання полягає в зростанні концентрації

атомів водню на поверхні катоду і атомів галогену на поверхні аноду в результаті зміщення електрохімічних рівноваг на електродах за зміни електродних потенціалів за рахунок зовнішнього джерела струму.

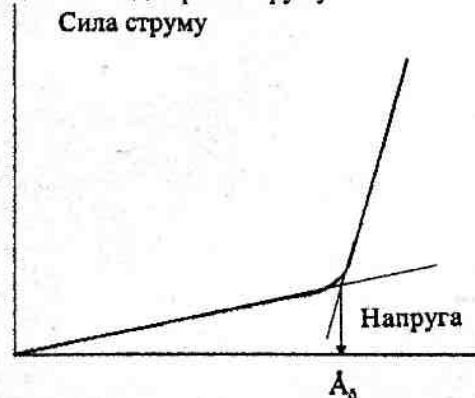


Рис. 1. Залежність сили струму від напруги, що подається на електрохімічну комірку

В ідеальному разі на напруг на електродах від 0 до  $E_p$  струм через електролітичну комірку не повинен проходити, оскільки за будь-якого значення напруги в цьому інтервалі на електродах встановлюється електрохімічна рівновага. Але на практиці вказана рівновага порушується процесами десорбції атомів з поверхні електродів, переходу їх в розчин і далі у вигляді газу в атмосферу. Тому відбуваються процеси, спрямовані на відновлення порушеної рівноваги, які супроводжуються протіканням "струмів втрат".

За напруги, що дорівнює  $E_p$ , концентрація атомів на поверхні електродів досягає величини, яка є рівноважною по відношенню до відповідного газу з парціальним тиском, що дорівнює атмосферному. Тому подальше зростання напруги призводить не до збільшення поверхневої концентрації атомів, а до виділення на електродах утвореного продукту у вигляді окремої фази. Отже, за напруг  $E > E_p$  електрохімічна рівновага на електродах не досягається, і весь час відбувається процес електролізу із



швидкістю тим більшою, чим більшою є різниця  $E - E_p$ . На рис. 1 цим умовам відповідає кінцева ділянка кривої.

Поляризація електродів - це відхилення їх потенціалів від рівноважних при протіканні струму через електроліт. Якщо струм проходить від зовнішнього джерела, то різниця потенціалів електродів під струмом буде більшою за рівноважну, якщо струм зумовлений внутрішніми стрибками потенціалів, то різниця потенціалів під струмом буде меншою за рівноважну. Оскільки напруга розкладу  $E_p$  відповідає початку електролізу в умовах, коли сила струму  $I \neq 0$  (бо вона дорівнює силі "струму втрат"), напруга розкладу не дорівнює рівноважній різниці потенціалів воднево-галогенового гальванічного елемента.

**Порядок роботи.** Схему пристрою для визначення напруги розкладу наведено на рис. 2.

Напруга від джерела постійного струму  $I$  подається на реостат 3, який в схемі виконує функцію розподільника напруги: з нього можна знімати будь-яку різницю потенціалів у межах від 0 (коли рухливий контакт реостата 4 знаходиться в крайньому лівому положенні) до  $E_{джерела}$  (коли контакт 4 знаходиться в крайньому правому положенні). Знята різниця потенціалів визначається за допомогою вольтметра 5 і подається на електроди робочої електролітичної комірки 6. Сила струму, що проходить через електроліт, вимірюється мікроамперметром 7.

Електропровідності різних розчинів можуть істотно відрізнятися, тому для забезпечення належної точності вимірювання сили струму треба було б для кожного розчину підібрати окремий прилад з відповідним діапазоном вимірювання сили струму. У схемі рис. 2 використано інший підхід: мікроамперметр 7 має чутливість, достатню для вимірювання сили струму при роботі з найменш електропровідними розчинами, але при цьому він зашунтований змінним опором 8, що надає можливість працювати і з більш електропровідними розчинами, бо

у цьому разі через прилад протікає лише частина струму, а решта протікає паралельним шляхом через шунт.

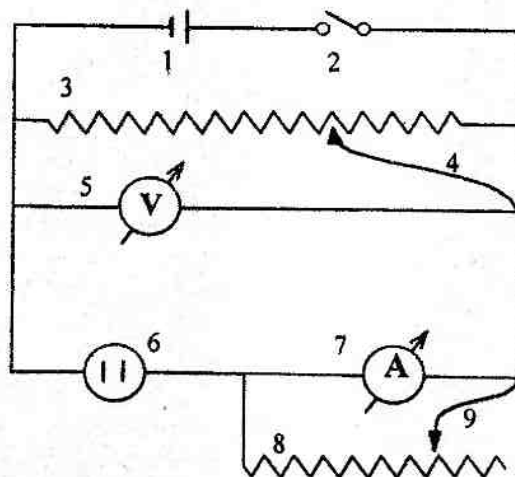


Рис. 2. Схema пристрою для визначення напруги розкладу

Напруга розкладу визначається перенапругою електродів, як катода, так і анода. Величина електродної перенапруги залежить від щільності струму на електроді (сили струму, віднесеної до площі електроду). Отже, якщо треба виміряти напругу розкладу, яка визначається, головним чином, перенапругою розкладу галоген-іона, треба, щоб поверхня катода була великою (пластинка платинованої платини), а поверхня аноду - малою (платинова дротинка).

Порядок виконання експерименту є таким. Комірку 6 заповнити досліджуваним електролітом. Рухливі контакти реостатів 4 і 9 встановити в крайнє ліве положення, після чого включити вимикач 2. Експеримент проходить у два етапи: на першому етапі підбирається оптимальний опір шунта 8, на другому - вимірюється залежність сили струму в комірці від напруги на електродах.

*Перший етап.* Пересуваючи рухливий контакт 4 праворуч, поступово збільшують напругу, поки на електродах не почнуть утворюватись бульбашки газу. Вольтметр 5 при цьому покаже наближене значення напруги розкладу  $E_p$ , а стрілочка міліамперметра залишиться практично на нульовій позначці, бо опір шунта є нульовим і увесь струм іде поза приладом. Напругу на електродах збільшують приблизно на 0,5 В порівняно з наближеним значенням  $E_p$ . Пересувають рухливий контакт 9 шунта доти, доки стрілка мікроамперметра не відхилиться до крайніх правих позначок шкали. Рухливий контакт 4 переміщують в крайнє ліве положення, зводячи тим самим до нуля напругу, що відбирається від зовнішнього джерела. Стрілочка на вольтметрі та міліамперметрі при цьому не повертаються на нульові позначки, а відхиляються від них ліворуч. Це означає, що в ланцюгу протікає струм, але в напрямку, протилежному тому, що був при підборі шунта. Джерелом протилежно спрямованого струму є хімічна і концентраційна поляризація електродів, що виникла при проходженні струму під час підбору шунта. Перед тим, як перейти до зняття I-E кривої (другого етапу), треба усунути наведену поляризацію, ознакою чого є повернення стрілочок на приладах на нульові позначки.

*Другий етап.* Пересуваючи рухливий контакт 4 праворуч, поступово збільшують напругу на електродах, зупиняючись через 0,1 - 0,2 В. Інтервал зміни напруги між зупинками обирають з урахуванням раніше знайденого наближеного значення  $E_p$  таким чином, щоб одержати достатню кількість точок (7-10), для проведення початкової ділянки I-E кривої. На кожній зупинці вичікують 2-3 хв, після чого відмічають показання вольтметра і мікроамперметра. При наближенні до  $E_p$  інтервали зміни напруг між зупинками слід зменшити, при цьому, пересуваючи контакт 4, звертати увагу на стрілку на мікроамперметрі, не допускаючи великих відхилень її між зупинками з тим, щоб кількість зупинок на шкалі мікроамперметра (а отже, і кількість експериментальних

точок) була достатньою для побудови кінцевої ділянки I-E кривої. Після закінчення експерименту рухливий контакт 4 повернути в крайнє ліве положення.

**Література:** [25, с. 331-348, 357; 27, с. 155-173].

#### *Робота № 11/7. Зарядка та розрядка акумуляторів*

**Мета роботи.** Ознайомитись з основними принципами зарядки та розрядки свинцевих та лужних акумуляторів.

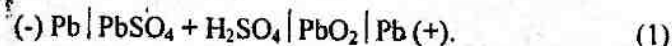
**Методика роботи.** Пропускання електричного струму через електролітичну комірку призводить до виникнення в ній певних змін. Якщо електрохімічні процеси, що протікають, є оборотними, то можна знову отримати електричну роботу за рахунок накопичення хімічної енергії. Такі оборотні елементи називаються акумуляторами, або вторинними хімічними джерелами струму.

Будь-який оборотний елемент взагалі може бути акумулятором, але технічно придатною виявилася лише обмежена їх кількість. Акумулятори повинні мати велику ємність енергії на одиницю ваги та об'єму, великий коефіцієнт корисної дії та задовольняти цілому ряду інших вимог.

Найбільш широке практичне використання отримали свинцеві та лужні акумулятори.

**Порядок роботи.**

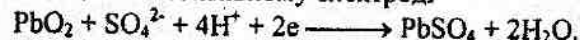
Свинцевий акумулятор. Схематично його можна зобразити таким чином:



При розрядці акумулятора на негативному електроді протікає реакція



Реакція на позитивному електроді



При зарядці акумулятора має місце зворотний процес: перетворення сульфату відповідно в металевий свинець та діоксид

свинцю. Сумарний процес зарядки та розрядки свинцевого акумулятора виражається рівнянням розрядка



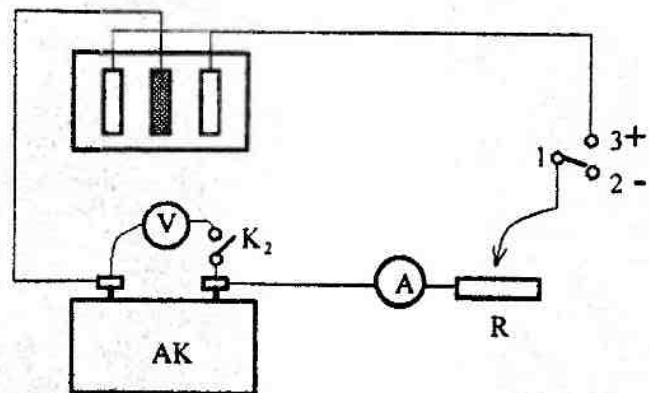
зарядка

Свинцеві акумулятори мають велику електрорушійну силу та високий коефіцієнт корисної дії. Акумулятори, що продаються, мають інструкцію щодо підготовки їх до роботи та зарядки. Вони подають інформацію щодо концентрації сірчаної кислоти, допустимій силі струму при зарядці, розрядці та інші необхідні дані. Звичайно виробляють 2-, 4-, 6- та 12- вольтові акумулятори. Питома вага сірчаної кислоти коливається в межах від 1,18 до 1,28 г/мл. Характерними ознаками закінчення зарядки є такі: напруга на затискувачах досягає 2,65 - 2,75 В на кожній банці, і має місце сильне виділення газу на обох електродах (акумулятори "киплять").

Метою даної роботи є визначення ємності та коефіцієнта корисної дії свинцевого акумулятора шляхом виміру напруги та кількості електроенергії, яка витрачається при зарядці та генерується при розрядці акумулятора. Для виконання роботи можна взяти новий акумулятор або такий, що вже використовувався, але розряджений до 1,75 - 1,78 В на кожній банці. Новий акумулятор заповнюють електролітом та заряджують у відповідності до інструкції, а потім розряджають до вказаної межі. Робочу схему показано на рисунку. Як джерело постійного струму використовують селеновий випрямляч.

Амперметр беруть на 5 А, а вольтметр - на 3, 6 або 9 В. При монтажі треба пам'ятати, що при зарядці акумулятора його позитивний полюс приєднують до позитивної клеми джерела струму, а негативний - до негативної. Підключення електричної схеми до випрямляча робити тільки після перевірки її викладачем.

При зарядці акумулятора ключ  $K_2$  ставлять у положення 1-2, до клем 2 і 3 підключають випрямляч. За допомогою реостата встановлюють потрібну силу струму (визначається викладачем). Точно відмічають час початку досліду, а далі кожні 5 хв записують силу струму та напругу, а через 1,5 год виміри роблять рідше (один



Електрична схема для зарядки акумуляторів

раз за 15-20 хв). Силу струму необхідно підтримувати постійною за допомогою реостата. Для вимірювання напруги на короткий час замикають ключ  $K_2$ . Зарядку акумулятора продовжують доти, доки ЕРС на кожній банці не досягне 2,5 В. Після цього закінчують дослід та відмічають час. На підставі отриманих результатів будують криву ЕРС - час. Через 2-4 год вимірюють густину сірчаної кислоти в акумуляторі. Для проведення розрядки акумулятора ключ  $K_1$  встановлюють у положення 1-3 та відмічають час початку досліду. Так само, як і раніше, сила струму підтримується постійною за допомогою реостата, і кожні 15-20 хв відмічають її значення та напругу на клеммах акумулятора. Розрядку ведуть доти, поки напруга на кожній банці акумулятора



не знизиться до 1,7-1,8 В. Далі розряджати акумулятор не рекомендується. По закінченні досліду відмічають час, визначають кількість електроенергії, отриманої від акумулятора та будують криву залежності ЕРС акумулятора від часу. Через 2-4 год вимірюють густину кислоти в акумуляторі. Виходячи з реакції (2) можна підрахувати приблизно кількість отриманої при розрядці електроенергії. Необхідність витримування акумулятора протягом 2-4 год після розрядки та перед вимірюванням густини кислоти пояснюється тим, що в щілинах пластин акумулятора при розрядці накопичується вода, яка повинна встигнути продифундувати в електроліт. З цієї ж причини не можуть збігатися криві зарядки та розрядки. При зарядці в щілинах накопичується кислота, тому напруга на електродах акумулятора виявляється вищою, ніж це має бути за розрахунком. Накопичення в щілинах води, навпаки, робить напругу нижчою за теоретично розраховану.

Розрахунок ємності акумулятора. Кількість електроенергії, яку здатен віддати акумулятор, або ємність акумулятора, виражають в ампер-годинах. Її обчислення полягає у визначенні добутку сили струму в амперах на час роботи акумулятора в годинах. Вона може бути розрахована також із кількості міді, що виділилась на катоді кулометра, включеного в досліджуваний ланцюг (рисунок). Кількість електричної енергії, накопиченої акумулятором, виражається через ватт-години і може бути визначена множенням ємності в ампер-годинах на середню ЕРС.

Розрахунок коефіцієнта корисної дії за струмом. Коефіцієнт корисної дії акумулятора являє собою відношення кількості електрики, отриманої при розрядці  $Q_1$ , до кількості електрики  $Q_2$ , витраченої на зарядку:

$$\eta = Q_1/Q_2. \quad (3)$$

Якщо під час процесів зарядки та розрядки акумулятора сила струму залишалася сталою, то коефіцієнт корисної дії дорівнює відношенню часу розрядки  $t_1$  до часу зарядки  $t_2$ :

$$\eta = t_1/t_2. \quad (4)$$

Якщо сила струму не є постійною, коефіцієнт корисної дії можна визначити графічно. Для процесів розрядки та зарядки будують графіки в координатах час - сила струму. Загальна кількість електрики є пропорційною площі, що обмежена осями координат сила струму - час та кривою. Величину цієї площі можна знайти або шляхом підрахунку квадратних міліметрів на міліметровому папері, або зважування. В останньому разі можна вирізати контур, що обмежений координатними осями та кривою, зважити його на аналітичних терезах та отриману вагу розділити на вагу  $1 \text{ см}^2$  цього ж паперу. Коефіцієнт корисної дії буде дорівнювати відношенню площ. Якщо скористатися мідним кулонометром для визначення кількості електрики, то  $\eta$  буде дорівнювати відношенню кількості міді, що виділилась при розрядці та зарядці.

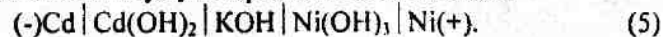
Розрахунок коефіцієнта корисної дії за енергією. Коефіцієнт корисної дії може бути розраховано графічно. Для цього будують графіки для розрядки та зарядки акумулятора в координатах ЕРС - час, за сталого зарядного та розрядного струму. Площа, обмежена осями координат та кривою, є пропорційною кількості електричної енергії, що витрачено відповідно при розрядці та зарядці акумулятора. Коефіцієнт корисної дії за енергією дорівнює відношенню обох площ.

Лужні акумулятори. Лужні акумулятори в деяких випадках є більш зручними, ніж свинцеві. Термін роботи їх довший, ніж у свинцевих. Вони більш стійкі по відношенню до поштовхів та струсів. Розряджати їх можна струмом більшої сили, вони не бояться навіть нетривалого короткого замикання. На довгий час їх можна залишати розрядженими. Однак лужні акумулятори мають меншу електрорушійну силу та менший коефіцієнт корисної дії. На практиці знайшли використання два види лужних акумуляторів: кадмієво-нікелеві та залізо-нікелеві. Звичайно вони



укомплектовані з батареї, що містять від трьох до тридцяти двох банок.

Кадмієво-нікелевий акумулятор являє собою ланцюг



При розрядженні на негативному електроді має місце реакція

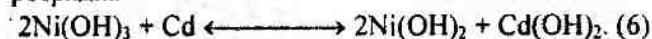


На позитивному електроді -



При зарядці усі вказані реакції протікають у зворотному напрямку. У сумарному вигляді процес зарядки та розрядки можна представити рівнянням

розрядка



зарядка

У залізо-нікелевому акумуляторі негативним електродом є залізо. При розрядці залізо перетворюється на  $Fe(OH)_2$ , інші процеси залишаються такими, як і в кадмієво-нікелевому акумуляторі.

При зарядці лужних акумуляторів ЕРС на електродах швидко зростає до 1,65 В і далі повільно піднімається до 1,8 В. ЕРС зарядженого акумулятора через 1-2 год після зарядки падає до 1,65 В. При розрядці вона швидко знижується до 1,25 В і далі повільно опускається до 1,0 В. Розрядку лужних акумуляторів не рекомендується вести до ЕРС нижче 1,10 В.

При зарядці лужних акумуляторів на електродах відразу після початку процесу спостерігається виділення газів завдяки розкладу води. Густина електроліту, як це видно із рівняння (6), при зарядці не змінюється. Постійне збільшення напруги, виділення газів раніш закінчення зарядки та постійна густина електроліту ускладнюють визначення кінця зарядки лужного акумулятора. Тому головною ознакою кінця зарядки лужного акумулятора є кількість електричної енергії, яка визначається силою зарядного струму та часом його пропускання.

Для виконання роботи беруть акумулятор типу НКН-10 або НКН-2,2. Якщо акумулятори не були у використанні, то їх вводять у дію відповідно до інструкції заводу. Якщо акумулятор вже був у роботі, то перевіряють заповнення його електролітом і у разі необхідності додають свіжий. Розчин КОН повинен мати питому вагу 1,21 г/см<sup>3</sup>. Далі з'ясовують стан акумулятора: заряджений він чи ні. Напруга зарядженого чи розрядженого акумулятора часто буває однаковою і дорівнює 1,27 В. Для вирішення питання про стан акумулятора треба його увімкнути в ланцюг з нормальним навантаженням (тобто розрядний струм повинен бути не більше 5 А). Якщо акумулятор розряджений, напруга на його клеммах швидко падає до 1 В, якщо він заряджений - вона не знижується нижче 1,25 В. Після цього складають електричну схему, як показано на рисунку, та заряджають акумулятор. Величина сили струму вказується викладачем (як правило у межах від 2 до 6 А). Усі вимірювання та розрахунки є такими самими, як і у випадку свинцевого акумулятора.

Література: [27].

#### *Робота № 11/8. Визначення рН розчинів та потенціометричне титрування.*

**Мета роботи.** Опанувати методику потенціометричного титрування, визначити концентрацію розчину кислоти, розрахувати рН розчину кислоти, а також рН розчину у точці еквівалентності.

**Методика роботи.** Хід багатьох процесів, що відбуваються як у природних, так і у штучних системах, визначається наявністю в розчинах іонів водню. Значна кількість реакцій протікає в потрібному напрямку тільки за певної активності іонів водню. Тому методи швидкого і точного визначення активності (концентрації) іонів водню мають велике значення. Оскільки в реальних розчинах концентрація іонів водню може змінюватись у дуже широких межах (від  $\sim 10$  моль/л до  $10^{-14}$  моль/л і менше),

виявилось більш зручним характеризувати активність водневих іонів водневим показником (рН). рН - це десятковий логарифм активності водневих іонів, взятий із знаком "мінус":

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}. \quad (1)$$

У розведених розчинах активність іонів є близькою до їх концентрації, тому

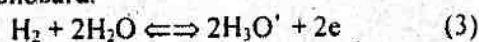
$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}. \quad (2)$$

Найчастіше рН знаходиться у межах від 0 до 14, хоча в окремих випадках може бути як менше нуля, так і більше 14. Так, якщо  $a_{\text{H}^+} = 2$  моль/л, то рН -0,3, а в лужному розчині за  $a_{\text{OH}^-} = 2$  моль/л  $a_{\text{H}^+} = 10^{-14}/2 = 5 \cdot 10^{-15}$  і рН 14,3.

рН можна визначати за допомогою кольорових індикаторів, проте точність такого визначення є незначною (не перевищує неможливим у забарвлених або каламутних розчинах).

Найбільш розробленим і точним зараз є електрометричний метод визначення рН, що ґрунтується на вимірюванні величини потенціалу електродів, обернених відносно іонів водню: водневого, хінгідронного, скляного.

Водневий електрод складається з пластинки платинованої платини, частково зануреної в розчин, що містить іони водню, через який пропускають газоподібний водень. У водневому електроді встановлюється рівновага:



Потенціал його виражається рівнянням Нернста

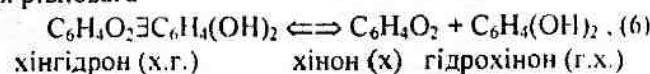
$$\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+} = \varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}}, \quad (4)$$

де  $\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0$  - стандартний потенціал водневого електрода, прийнятий за міжнародною угодою рівним нулю, а  $P_{\text{H}_2}$  - рівноважний тиск водню, атм.

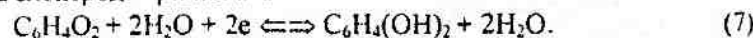
Звичайно вимірювання рН проводять за  $P_{\text{H}_2} = 1$  атм, тому в кімнатній температурі ( $T = 298$  К;  $R = 8,3144$  Дж/моль  $^\circ\text{K}$ ;  $F = 96500$  Кл;  $1$  Дж =  $1$  КлЕВ) потенціал водневого електрода у вольтах має вигляд:

$$\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = 0,059 \text{pH}. \quad (5)$$

Хінгідронний електрод являє собою платинову пластинку, занурену в досліджуваний розчин, насичений хінгідроном еквімолекулярною сполукою хінону і гідрохінону. У розчині встановлюється рівновага



а на електроді - рівновага



Рівняння Нернста для хінгідронного електрода

$$\varphi_{\text{х.г.}} = \varphi_{\text{х.г.}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{х}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{г.х.}}}, \quad (8)$$

Оскільки хінон і гідрохінон у розчині утворюються в результаті розпаду хінгідрону за рівнянням (6), їх концентрації (і активності) є рівними і у формулі (8) скорочуються. Тому вираз для електродного потенціалу має вигляд:

$$\varphi_{\text{х.г.}} = \varphi_{\text{х.г.}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{х.г.}}^0 - 0,059 \text{pH}. \quad (9)$$

Для виготовлення хінгідронного електрода в розчин, що досліджується, вносять таку кількість твердого хінгідрону, за якої частина його після насичення розчину залишалася б в осаді. Оскільки хінгідрон є мало розчинним у воді, для насичення розчину потрібна дуже мала його кількість.

Таким чином, як видно з рівнянь (5) та (9), для визначення рН розчину необхідно вимірювати електродні потенціали водневого або хінгідронного електрода. Електродні потенціали в свою чергу знаходять, вимірюючи електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного

елемента, побудованого з робочого (індикаторного) електроду (водневого або хінгідронного) та електроду порівняння, потенціал якого є точно відомим. Як електроди порівняння використовують каломельний або хлорсрібний електроди.

ЕРС гальванічного елемента, побудованого із двох електродів, дорівнює різниці їх електродних потенціалів. Так, у разі використання хінгідронного електроду як індикаторного і хлорсрібного як електроду порівняння ЕРС дорівнює

$$E = \varphi_{\text{хг}} - \varphi_{\text{АгСл}} \quad (10)$$

Вимірявши електрорушійну силу  $E$  і знаючи потенціал хлорсрібного електроду  $\varphi_{\text{АгСл}}$ , за рівнянням (10) знаходять потенціал індикаторного електроду  $\varphi_{\text{хг}}$  і далі рН за рівнянням (9):

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{хг}}^0 - \varphi_{\text{хг}}}{0,059} = \frac{\varphi_{\text{хг}}^0 - E - \varphi_{\text{АгСл}}}{0,059} \quad (11)$$

Стандартний потенціал хінгідронного електроду  $\varphi_{\text{хг}}^0$  за  $25^\circ\text{C}$  дорівнює 0,699 В. Потенціал хлорсрібного електроду порівняння, виготовленого на насиченому розчині КСl, за тих самих умов дорівнює 0,222 В. Тому рівняння (11) можна переписати і, таким чином,

$$\text{pH} = \frac{0,477 - E}{0,059} \quad (12)$$

Електрорушійну силу вимірюють компенсаційним методом за допомогою спеціальних приладів - потенціометрів.

*Потенціометричне титрування* полягає у знаходженні еквівалентної точки за зміною потенціалу індикаторного електроду при додаванні до розчину електроліту титрованого розчину. Індикаторний електрод повинен бути оберненим по відношенню до іонів, якими титрують, або по відношенню до іонів розчину, що титрується. Оскільки у ході титрування концентрація іонів, що визначають потенціал електроду, змінюється, повинен змінюватись (відповідно до рівняння Нернста) і сам електродний

потенціал. На початку титрування потенціал індикаторного електроду змінюється повільно, але при наближенні до еквівалентної точки швидкість зміни потенціалу зростає. Так, при титруванні сильної кислоти лугом з використанням хінгідронного електроду в ролі індикаторного залежність його потенціалу від об'єму доданого титрованого розчину лугу (крива титрування) має вигляд,

як показано на рис. 1. Еквівалентну точку  $a$  знаходять шляхом опускання перпендикуляра на вісь  $OX$  з точки перегину. Значення еквівалентної точки не зміниться, якщо побудувати криву титрування, використовуючи замість величини потенціалу індикаторного електроду значення електрорушійної сили, бо, як видно з рівняння (10), вони відрізняються на сталу величину потенціалу електроду порівняння  $\varphi_{\text{АгСл}}$ .

Положення еквівалентної точки встановлюється більш точно при використанні іншого варіанта кривої титрування, коли по осі  $OY$  відкладають не потенціал індикаторного електроду  $\varphi$  (або  $E$ ), а відношення зміни потенціалу  $\Delta\varphi$  до відповідної зміни об'єму доданого титрованого розчину  $\Delta E$ . При цьому отримують диференціальну криву титрування, зображену на рис. 2. Для побудови диференціальної кривої також замість  $\varphi$  використовують безпосередньо виміряні  $E$ , бо

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta V} = \frac{\Delta E}{\Delta V}$$

При титруванні сильної кислоти лугом концентрацію іонів водню в еквівалентній точці можна розрахувати за формулою:

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_a} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}, \quad (13)$$

і, отже, рН розчину дорівнює  $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = 7$ .

При титруванні слабких кислот стрибок потенціалу в еквівалентній точці виражений не так різко, що інколи утруднює визначення точки перегину (див. рис. 3).



На кривій титрування початковий крутий відрізок *ab* відповідає швидкому зменшенню концентрації іонів водню в розчині при додаванні невеликої кількості лугу внаслідок слабкої дисоціації кислоти. Пологий відрізок *bc* відповідає незначній зміні концентрації іонів водню в розчині при подальшому додаванні лугу, що зумовлено буферними властивостями розчину після утворення в ньому солі за часткової нейтралізації кислоти. Крутий відрізок *cd* відповідає швидкій зміні концентрації іонів водню поблизу еквівалентної точки. Концентрація іонів водню і рН в цьому випадку виражаються рівняннями:

$$C_{H^+} \sqrt{\frac{K_{дис} \cdot K_w}{C}} \quad (14)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \lg C + \frac{1}{2} pK_{дис} \quad (15)$$

де  $K_{дис}$  - константа дисоціації кислоти;  $K_w$  - іонний добуток води;  $C$  - початкова концентрація слабкої кислоти;  $pK_{дис} = -\lg K_{дис}$ .

При титруванні слабкої кислоти лугом розчин в еквівалентній точці має лужні властивості внаслідок гідролізу утвореної солі.

Для визначення концентрації речовин методом потенціометричного титрування можна використовувати не тільки реакції нейтралізації, але й реакції окиснення - відновлення й ін. Перевагою потенціометричного титрування є можливість використання його для аналізу забарвлених та каламутних розчинів, а також висока чутливість, що іноді перевищує чутливість титрування з кольоровими індикаторами.

**Порядок роботи.** Складають гальванічний елемент з індикаторного (хінгідронного) електрода та електрода порівняння (хлорсрібного), як показано на рис. 4. Для виготовлення хінгідронного електрода в склянку наливають досліджуваний розчин 5, додають невелику кількість хінгідрону і зміст добре розмішують.

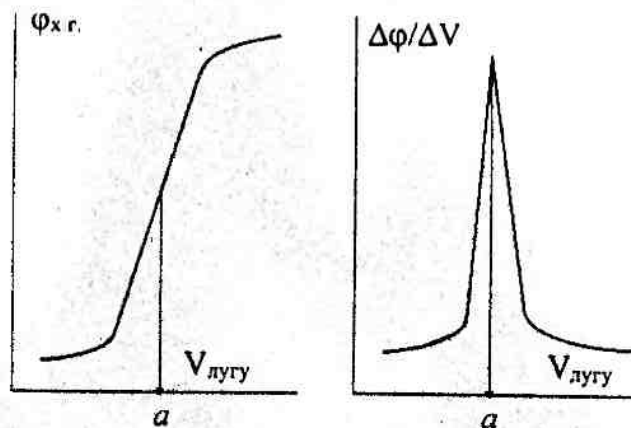


Рис. 1 Крива титрування сильної кислоти лугом

Рис. 2. Диференціальна крива титрування сильної кислоти лугом

Для підведення струму в розчин занурюється платинова дротинка, впаяна в скляну трубочку 4. Індикаторний електрод з'єднується з електродом порівняння сольовим містком 3, заповненим гелем агар-агару, виготовленим на розчині KCl.

Вимірювання електрорушійної сили гальванічного елемента здійснюється компенсаційним методом (за допомогою потенціометра).

Титрування робочого розчину кислоти здійснюється 0,1 н розчином NaOH, який порціями по 0,5 мл подають із бюретки. Після додавання кожної порції розчин в індикаторному електроді ретельно розмішують і вимірюють ЕРС елемента Е.



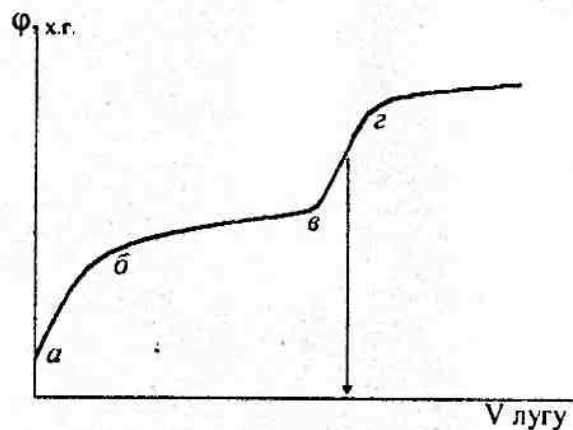


Рис. 3. Крива титрування слабкої кислоти лугом

На початку титрування розчин лугу додають великими порціями (0,5 - 1 мл) і слідкують за зміною  $\Delta E/\Delta V$ . При наближенні до еквівалентної точки величина  $\Delta E/\Delta V$  починає швидко збільшуватись, і тоді титрований розчин починають додавати меншими порціями (0,1 - 0,05 мл). Коли величина  $\Delta E/\Delta V$  почне зменшуватись, порції розчину лугу знову збільшують до 0,5 мл.

У ході титрування рН розчину зростає і, як видно з рівняння (9), потенціал індикаторного електрода зменшується і за певного рН (близько 8) досягає величини потенціалу хлорсрібного електрода. У цей момент знак ЕРС гальванічного елемента змінюється, і необхідно поміняти місцями кінці проводів на клеммах потенціометра.

Титрування продовжують до одержання двох-трьох вимірів після зміни знаку ЕРС. Будують залежність  $E$  від об'єму доданого лугу і диференціальну криву потенціометричного титрування. Визначають об'єм лугу, що пішов на титрування.

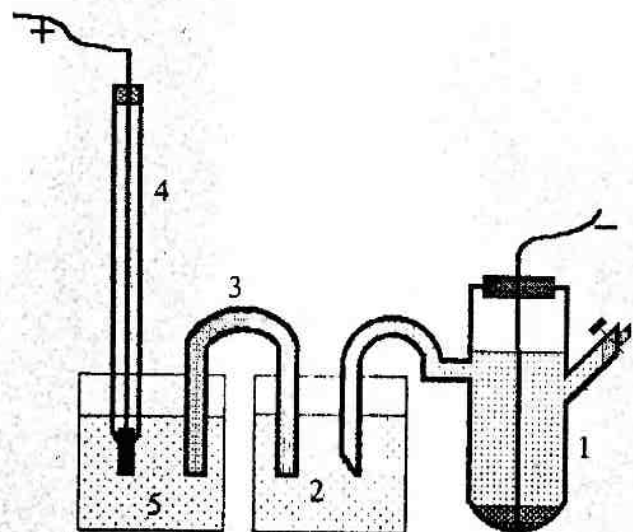


Рис. 4. Схема гальванічного елемента для визначення рН та потенціометричного титрування:

1 - хлорсрібний електрод; 2 - розчин КСl; 3 - сольовий місток; 4 - платиновий дріт для підведення струму; 5 - розчин, що досліджується

Спочатку виконують тренувальну задачу. Для цього в склянку індикаторного електрода наливають 5 мл 0,1 н НСl, дистильованою водою доводять об'єм до приблизно 2/3 об'єму склянки, додають хінгідрон і титрують. У разі отримання очікуваного результату переходять до виконання контрольної задачі. Одержують у викладача розчин, об'єм якого або концентрація кислоти в якому не відомі, і проводять його аналіз потенціометричним титруванням. Невідому величину (об'єм розчину або концентрацію) розраховують, користуючись рівнянням

$$V_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}} = V_{\text{луг}} C_{\text{луг}}$$

Розраховують значення рН вихідного розчину, розчину в еквівалентній точці і розчину після закінчення титрування.

Література: [21, 24].

#### Список літератури

1. Даниэль Ф., Олберти Р. Физическая химия. - М., 1978.
2. Эткинс П. Физическая химия: В 2 т. - М., 1980.
3. Курс физической химии / Под ред. Я.И.Герасимова: В 2 т. -1973.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М., 1988.
5. Товбин М.В. Физическая химия. - К., 1975.
6. Яцимирський В.К. Фізична хімія рівноважних систем. - К., 1992.
7. Физическая химия /Под ред. К.С.Краснова. - М., 1982.
8. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. - М., 1975.
9. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. - М., 1987.
10. Филиппов Ю.В., Попович М.П. Физическая химия. - М., 1980.
11. Мельвин-Хьюз Э.А. Физическая химия: В 2 т. -М., 1962.
12. Дамаскин В.В., Паврий О.А. Электрохимия. - М., 1987.
13. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. - М., 1978.
14. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. - М., 1988.
15. Эйринг Г.Э., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики -М., 1983.
16. Панченко Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М., 1974.
17. Грег С., Синг К. Адсорбция, поверхность, пористость. - М., 1984.
18. Дальмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. - М., 1972.
19. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. -М., 1984.
20. Баталин Г.И., Стахов Д.А. Методические указания к лабораторным работам по физической химии. - К., 1982.
21. Практические работы по физической химии / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя - Л., 1982.

22. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова - М., 1986.

23. Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Буданова - М., 1986.

24. Практикум по физической химии / Под ред. С.В. Горбачева - М., 1974.

25. Практикум по физической химии / Под ред. Н.К. Воробьева - М., 1975.

26. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.А. Пономаревой. - Л., 1993.

27. Шаталов А.Я., Маршаков И.Н. Практикум по физической химии. - М., 1975.

## ЗМІСТ

<b>1. ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ.</b>	
<b>ОДНОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ</b>	3
Робота № 1/1. Визначення теплоємності речовин	3
Робота № 1/2. Визначення тиску насиченої пари індивідуальної рідини динамічним методом	5
<b>2. ГОМОГЕННІ БАГАТОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ. РОЗЧИНИ</b>	9
Робота № 2/1. Визначення молекулярної маси розчиненої речовини криоскопічним методом	9
Робота № 2/2. Визначення парціальних мольних об'ємів	14
Робота № 2/3. Визначення коефіцієнту розподілу оцтової кислоти між водною та органічною фазами	17
Робота № 2/4. Визначення активностей йоду методом розподілу	19
Робота № 2/5. Визначення термодинамічної активності компонентів розчину криоскопічним методом	21
<b>3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ</b>	25
Робота № 3/1. Дослідження рівноваги рідина - рідина в двох-компонентній системі з обмеженою розчинністю рідин	26
Робота № 3/2. Вивчення рівноваги рідина - пара в двохкомпонентних системах з необмеженою розчинністю компонентів в рідкому стані	28
Робота № 3/3. Вивчення кристалізації бінарних сумішей	30
Робота № 3/4. Дослідження рівноваги рідина - рідина в трьохкомпонентній системі з однією областю розшарування	35
<b>4. ХІМІЧНА РІВНОВАГА ТА ТЕРМОХІМІЯ</b>	37

Робота № 4/1. Визначення теплоти гідратації $\text{CaSO}_4$	40
Робота № 4/2. Визначення теплоти нейтралізації калориметричним методом	46
Робота № 4/3. Визначення теплоти реакції окислення	48
Робота № 4/4. Дослідження рівноваги хімічної реакції	50
Робота № 4/5. Дослідження хімічної рівноваги в реакції термічного розкладу карбонату кальцію	57
Робота № 4/6. Дослідження рівноваги хімічної реакції у рідкій фазі	62
<b>5. СТАТИСТИЧНА ТЕРМОДИНАМІКА</b>	65
<b>6. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ</b>	68
Робота № 6/1. Визначення константи швидкості реакції окисації органічних речовин пероксидом водню	69
Робота № 6/2. Вивчення кінетики інверсії цукру	71
<b>7. КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ В ГОМОГЕННИХ СИСТЕМАХ</b>	74
Робота № 7/1. Визначити константу швидкості реакції гідратації оцтового ангідриду	74
Робота № 7/2. Вивчення швидкості реакції йодування ацетону	76
Робота № 7/3. Встановлення кінетичних параметрів реакції мутаратації глюкози	79
<b>8. ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ</b>	82
Робота № 8/1. Визначення питомої поверхні твердого тіла за адсорбцією з розчину	82
<b>9. КАТАЛІЗ</b>	85
Робота № 9/1. Дослідження швидкості реакції розкладу пероксиду водню	85
Робота № 9/2. Вивчення кінетики омилення складних ефірів у присутності іонів гідроксиду	88
Робота № 9/3. Вивчення кінетики омилення складних ефірів у присутності іонів водню	89
<b>10. ЕЛЕКТРОХІМІЯ. ЕЛЕКТРОЛІТИ</b>	92
Робота № 10/1. Визначення ступеня та константи дисоціації слабкого електроліту методом	

вимірювання електропровідності розчинів	92
Робота № 10/2. Визначення розчинності та добутку розчинності важкорозчинної солі методом вимірювання електропровідності	96
Робота № 10/3. Визначення чисел переносу іонів в розчинах електролітів	99
<b>11. ТЕРМОДИНАМІКА ТА КІНЕТИКА ЕЛЕКТРО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ</b>	<b>105</b>
Робота № 11/1. Визначення електрорушійних сил (ЕРС) гальванічних елементів і електродних потенціалів	105
Робота № 11/2. Електрорушійні сили концентраційних елементів	112
Робота № 11/3. Визначення стандартного окисно-відновного потенціалу	116
Робота № 11/4. Визначення коефіцієнта активності електроліту методом вимірювання ЕРС	118
Робота № 11/5. Визначення термодинамічних характеристик реакцій в гальванічних елементах	122
Робота № 11/6. Напряга розкладу електролітів	124
Робота № 11/7. Зарядка та розрядка акумуляторів	129
Робота № 11/8. Визначення рН розчинів та потенціометричне титрування	135
<b>12. СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ</b>	<b>144</b>

Навчальне видання

Лабораторний практикум  
з фізичної хімії  
для студентів хімічного факультету

Упорядники  
ЯЦИМИРСЬКИЙ Віталій Костянтинович  
СРЕМЕНКО Борис Валентинович  
СУДАВЦЕВА Валентина Савелівна  
БЕЛОБОРОДОВА Олена Арсенівна  
КАЗИМІРОВ Володимир Петрович  
ЗАБУГА Віктор Якович  
СТАХОВ Дмитро Андрійович  
ПЩЕНКО Олена Вікторівна  
БУДАРІН Віталій Львович  
ОЛЕКСЕНКО Людмила Петрівна  
МАЛИШЕВА Марія Львівна

Редактор Н.О.Витвицька

Оригінал-макет виготовлено Видавничим центром «Київський університет»

Видавничий центр «Київський університет»  
252017, Київ, бульв. Т. Шевченка, 14, кімн.43, тел. 224-32-22.

Підписано до друку 20.01.99. Формат 60х90/16. Вид. № 313.  
Друк офсетний. Наклад 200. Умовн. друк. арк. 9,0.

252017, Київ, бульвар Т. Шевченка, 14, тел.: 224-01-05  
Формат 60х84/16 . Тираж 200 Зам. № 23780