

Міністерство освіти і науки України
Донбаська державна машинобудівна академія (ДДМА)

С. О. Коновалова, І. Л. Марченко

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

Посібник

для студентів технічних спеціальностей

Затверджено
на засіданні вченої ради
Протокол № 6 від 30.01.2020

Електронне видання комбінованого використання
На DVD-ROM

Краматорськ
ДДМА
2020

Рецензенти:

Харченко О. В., д-р техн. наук, професор, Український державний хіміко-технологічний університет;

Мурашевич Б. В., канд. хім. наук, доцент Український державний хіміко-технологічний університет.

Коновалова С. О.

К-54 Лабораторний практикум з фізичної хімії: посібник до лабораторних робіт для студентів техн. спеціальностей / С. О. Коновалова, І. Л. Марченко. – Електрон. дані – Краматорськ : ДДМА, 2020. – 1 електрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см.
ISBN 978-966-379-922-0

У посібнику наведено опис лабораторних робіт з фізичної хімії. Для кожної роботи надано стислі теоретичні відомості, вказівки щодо виконання досліду, оброблення результатів, оформлення звітів та контрольні питання. Посібник складено з метою зменшення непродуктивних витрат часу студента на підготовку до занять та сприяє більш раціональному плануванню часу.

УДК 544 (076)

ISBN 978-966-379-922-0

© С. О. Коновалова, І. Л. Марченко, 2020
© ДДМА, 2020

ЗМІСТ

ВСТУП	4
Лабораторна робота 1. Визначення теплоємності металу	5
Лабораторна робота 2. Визначення теплоти розчинення солі	15
Лабораторна робота 3. Термічний аналіз сплавів	23
Лабораторна робота 4. Визначення константи рівноваги реакції	32
Лабораторна робота 5. Визначення коефіцієнта розподілу третього компонента між двома рідинами.....	40
Лабораторна робота 6. Визначення ступеня та константи дисоціації оцтової кислоти	47
Лабораторна робота 7. Визначення розчинності карбонату кальцію.....	54
Лабораторна робота 8. Визначення потенціалу електрода та ЕРС гальванічного елемента.....	68
Лабораторна робота 9. Визначення константи швидкості хімічної реакції.....	82
Лабораторна робота 10. Визначення вмісту карбонату і бікарбонату натрію при їх сумісній присутності.....	92
ЛІТЕРАТУРА	103
Додаток А. Звіти про лабораторні роботи.....	104
Лабораторна робота 1. Визначення теплоємності металу	104
Лабораторна робота 2. Визначення теплоти розчинення солі	107
Лабораторна робота 3. Термічний аналіз сплавів	109
Лабораторна робота 4. Визначення константи рівноваги реакції	111
Лабораторна робота 5. Визначення коефіцієнта розподілу третього компонента між двома рідинами.....	114
Лабораторна робота 6. Визначення ступеня та константи дисоціації оцтової кислоти	116
Лабораторна робота 7. Визначення розчинності карбонату кальцію.....	119
Лабораторна робота 8. Визначення потенціалу електрода та ЕРС гальванічного елемента.....	122
Лабораторна робота 9. Визначення константи швидкості хімічної реакції.....	128
Лабораторна робота 10. Визначення вмісту карбонату і бікарбонату натрію при їх сумісній присутності	133
Додаток Б. Деякі фізико-хімічні константи	136
Додаток В. Деякі властивості логарифмів і інтегралів	137
Додаток Г. Нормальні (стандартні) електродні потенціали при 298 К.....	138

ВСТУП

Однією з найважливіших складових вивчення фізичної хімії є виконання лабораторних робіт, які проводяться з метою вивчення сучасних методів дослідження хімічних процесів, ознайомлення з будовою та роботою приладів та устаткування.

На першому занятті студенти знайомляться з правилами охорони праці при роботі в хімічній лабораторії, з порядком проведення дослідів, оформлення звітів про лабораторні роботи та ін.

При підготовці до кожної лабораторної роботи студенту необхідно:

1) вивчити теоретичний матеріал за відповідною темою за допомогою не тільки методичних вказівок, а і спеціальної літератури [1–4], тому що викладання теоретичного матеріалу в методичних вказівках має конспективний характер, не замінює та не дублює лекції, а є лише приблизним орієнтиром для підготовки до опитування;

2) вивчити порядок проведення експерименту;

3) дати відповіді на всі контрольні питання;

4) оформити заготовку звіту (за відсутності заготовки звіту студент не допускається до виконання лабораторної роботи).

Заготовка звіту оформлюється на окремих аркушах і повинна ***обов'язково*** містити назву роботи, мету роботи, схему лабораторної установки із зазначенням усіх її складових частин, стислий хід виконання експерименту і таблиці, до яких будуть заноситися результати вимірювань.

На занятті після перевірки знань шляхом опитування за відповідною темою студент виконує лабораторну роботу, необхідні розрахунки, креслить графіки, якщо це необхідно, і обов'язково формулює висновки.

Правильно оформлений звіт наприкінці заняття підписується викладачем.

Лабораторна робота 1

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОЄМНОСТІ МЕТАЛУ

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з уявленням про теплоємність.
- 2 Ознайомлення з калориметричним методом визначення теплоємності речовини.
- 3 Визначення теплоємності заліза.

Стислі теоретичні відомості

Термодинамічної системою називають окреме тіло або групу тіл, які можуть енергетично взаємодіяти між собою та іншими тілами, фізично або уявно відокремлені від навколишнього середовища. Прикладом системи може бути будь-який макроскопічний об'єкт: шматок металу, судина з газом, склянка з розчином солі та ін.

Залежно від характеру взаємодії з навколишнім середовищем розрізняють системи **відкриті, закриті й ізольовані**.

Сукупність усіх фізичних і хімічних властивостей системи називають **станом системи**.

Параметри, що піддаються безпосередньому виміру, називаються **основними параметрами стану системи**.

Параметри стану, що не піддаються безпосередньому виміру (внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, термодинамічні потенціали), розглядаються як **функції основних параметрів стану**.

Якщо в системі протягом деякого часу **змінюється хоча б один з термодинамічних параметрів**, то це означає **протікання термодинамічного процесу**.

Характер процесу може бути різним залежно від умов, у яких здійснюється процес. Розрізняють декілька так званих ідеальних процесів.

Ізотермічний процес відбувається за сталою температурою ($T = \text{const}$).

Ізохорний процес відбувається за сталим об'ємом ($V = \text{const}$).

Ізобарний процес відбувається за сталим тиском ($P = \text{const}$).

Адіабатичний процес відбувається без теплообміну з оточуючим середовищем ($Q = 0$).

Внутрішня енергія системи – це загальний запас енергії складових часток системи, включаючи енергію поступального, обертального та коливального рухів атомів, молекул, іонів; енергію електронів, енергію атомних

ядер, елементарних часток та інше, виключаючи потенційну та кінетичну енергію усієї системи як цілого.

Визначення повного запасу внутрішньої енергії речовини неможливо, тому що не можна перевести систему в стан, позбавлений енергії. Тому в термодинаміці розглядають зміну внутрішньої енергії ΔU :

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (1.1)$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії системи;

U_1 – внутрішня енергія системи в початковому стані;

U_2 – внутрішня енергія системи в кінцевому стані.

Звичайно внутрішню енергію відносять до одного молю речовини і виражають її в джоулі на моль. Зміна внутрішньої енергії вважається *позитивною*, якщо внутрішня енергія системи збільшується, та *негативною*, якщо внутрішня енергія системи зменшується.

Внутрішня енергія є *функцією стану системи*. Термодинамічною *функцією стану системи* називають функцію, величина якої залежить тільки від стану системи, тобто її зміна в будь-якому процесі залежить лише від початкового та кінцевого стану системи і не залежить від шляху процесу.

У загальному випадку *внутрішня енергія залежить від об'єму* (так як потенційна енергія залежить від відстані між молекулами) *і температури* (від кінетичної енергії молекул).

У випадку *ідеальних газів* потенційна енергія взаємодії молекул дорівнює нулю, тому для ідеальних газів внутрішня енергія залежить тільки від температури і характеризує ізохорні процеси.

В ізобарному процесі окрім зміни внутрішньої енергії треба брати до уваги також роботу розширення (або стискання) системи. Для цього існує термодинамічна функція *ентальпія*.

Ентальпія дорівнює сумі внутрішньої енергії та добутку об'єму на тиск:

$$H = U + PV, \quad (1.2)$$

де H – ентальпія системи;

U – внутрішня енергія системи;

P – зовнішній тиск;

V – об'єм системи.

Ентальпія залежить від тиску та температури і є функцією стану системи.

При сталому тиску ($P = \text{const}$) зміна ентальпії системи визначається рівнянням

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad (1.3)$$

де ΔH – зміна ентальпії системи;

ΔU – зміна внутрішньої енергії системи;

P – зовнішній тиск;

ΔV – зміна об'єму системи.

Передача енергії від системи до навколишнього середовища і навпаки здійснюється у виді теплоти Q і роботи A .

Теплоту можна розглядати як *неспрямовану форму передачі енергії*, тоді як *робота є спрямованою формою передачі енергії* від однієї системи до іншої.

Різниця теплоти і роботи полягає в тому, що передача теплоти здійснюється в результаті хаотичного руху молекул, тоді як при виконанні роботи передача енергії відбувається шляхом упорядкованого руху молекул під дією певної сили.

Кількість теплоти Q і робота A вимірюються у джоулях.

Робота, як і теплота, характеризує процес і не є властивістю системи (на відміну від внутрішньої енергії).

Перший закон термодинаміки має кілька формулювань:

- енергія ізольованої системи є величиною сталою;
- вічний двигун першого роду неможливий;
- теплота, підведена до системи, витрачається на зміну внутрішньої енергії і на роботу проти зовнішніх сил.

Останнє формулювання можна виразити аналітично таким чином:

$$Q = \Delta U + A, \quad (1.4)$$

де Q – теплота, що підведена до системи;

ΔU – збільшення внутрішньої енергії системи;

A – робота, що здійснена системою.

Кількість теплоти вважається *позитивною*, якщо приймається системою, *негативною*, якщо віддається системою. *Робота* вважається

позитивною, якщо її виконує система над навколишнім середовищем, *негативною*, якщо над системою виконує роботу навколишнє середовище.

Теплоємністю системи зветься кількість теплоти, яка необхідна для підвищення температури системи на 1°C (1 К).

Мольна теплоємність C – це теплоємність одного моля речовини, тобто кількість теплоти, яка необхідна для підвищення температури 1 моля речовини на 1°C (1 К).

Питома теплоємність c – це теплоємність одного кілограма речовини, тобто кількість теплоти, яка необхідна для підвищення температури 1 кг речовини на 1°C (1 К).

Співвідношення між мольною та питомою теплоємністю визначається рівнянням

$$C = \frac{c \cdot M}{1000}, \quad (1.5)$$

де C – мольна теплоємність речовини, Дж/(моль·К);

c – питома теплоємність речовини, Дж/(кг·К);

M – мольна маса речовини, г/моль.

Теплоємність речовини залежить від природи речовини, температури, а також від умов нагрівання. Теплоємність при сталому об'ємі ($V = \text{const}$) називають *ізохорною* теплоємністю та позначають як C_v , а теплоємність при сталому тиску ($P = \text{const}$) називають *ізобарною* та позначають як C_p .

В ізохорних умовах ($V = \text{const}$) теплота, що поглинається, витрачається лише на збільшення внутрішньої енергії речовини, а в ізобарних умовах ($P = \text{const}$) енергія, що поглинається, витрачається на збільшення внутрішньої енергії та роботу проти зовнішнього тиску внаслідок збільшення об'єму речовини під час нагрівання. Ця робота проти зовнішнього тиску потребує додаткової кількості теплоти. Тому ізобарна теплоємність завжди більше, ніж ізохорна, тобто $C_p > C_v$.

Співвідношення між ізобарною та ізохорною теплоємністю для одного моля ідеального газу визначається рівнянням

$$C_p = C_v + R, \quad (1.6)$$

де C_p – мольна ізобарна теплоємність ідеального газу;

C_v – мольна ізохорна теплоємність ідеального газу;

$R = 8,314$ Дж/(моль К) – універсальна газова стала.

Залежність мольної ізобарної теплоємності від температури відображається рівнянням

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}, \quad (1.7)$$

де a, b, c, d – сталі, що залежать від природи речовини, їх значення для конкретних речовин наводяться у довідниках.

Для заліза рівняння залежності *мольної* теплоємності від температури має вигляд [5]

$$C_p(\alpha\text{-Fe}) = 17,24 + 24,77 \times 10^{-3} T. \quad (1.8)$$

За допомогою цього рівняння можна обчислити мольну ізобарну теплоємність заліза за даної температури, тобто істинну теплоємність.

Істинна теплоємність – це відношення нескінченно малої кількості теплоти до відповідного підвищення температури:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (1.9)$$

Середня теплоємність – теплоємність у відносно великому температурному інтервалі, тобто теплоємність, яка відповідає зміні температури на конкретну величину. При цьому середня теплоємність в інтервалі температур від T_1 до T_2 вважається сталою і розраховується за рівнянням

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \quad (1.10)$$

де Q – кількість теплоти, що поглинається речовиною при підвищенні температури від T_1 до T_2 .

При сталому тиску кількість теплоти Q_p , що поглинається речовиною під час нагрівання від температури T_1 до температури T_2 , можна обчислити за рівнянням

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad (1.11)$$

де C_p – істинна ізобарна теплоємність речовини, яка виражається рівнянням (1.7).

Тоді, середню теплоємність речовини для певного інтервалу температур від T_1 до T_2 при сталому тиску можна обчислити за рівнянням

$$\bar{C}_P = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (1.12)$$

Для визначення теплоємності металів широко застосовують **калориметричний метод**, який полягає в тому, що тіло нагрівають до певної температури, а потім занурюють його в калориметр з певною кількістю води. При цьому вода нагрівається, а тіло охолоджується, поки їх температури не зрівняються.

Кількість теплоти, що поглинається калориметром від тіла, що досліджується, розраховується за рівнянням

$$Q_1 = K (t_k - t_n), \quad (1.13)$$

де K – стала калориметра;

t_n – початкова температура води у калориметрі;

t_k – кінцева температура води у калориметрі.

Сталою калориметра називається кількість теплоти, що поглинається водою у даному калориметрі при підвищенні її температури на один градус. Величина сталої калориметра визначається експериментально.

З іншого боку, кількість теплоти, що віддається тілом до води у калориметрі, дорівнює

$$Q_2 = \bar{C} m (t_1 - t_k), \quad (1.14)$$

де \bar{C} – середня питома теплоємність тіла, що досліджується, Дж/(кг·К);

m – маса тіла, що досліджується, кг;

t_1 – початкова температура тіла, °С;

t_k – кінцева температура тіла та калориметра, °С.

Згідно із законом збереження та перетворення енергії кількість теплоти, що віддається тілом калориметру, дорівнює кількості теплоти, що одержується калориметром:

$$Q_1 = Q_2, \text{ тобто } K (t_k - t_n) = \bar{C} m (t_1 - t_k).$$

Таким чином, середню питому теплоємність тіла, що досліджується, можна розрахувати за рівнянням

$$\bar{c} = \frac{K (t_{\kappa} - t_{\Pi})}{m (t_1 - t_{\kappa})}, \quad (1.15)$$

де K – стала калориметра, Дж/К (її значення наведено на оболонці калориметра);

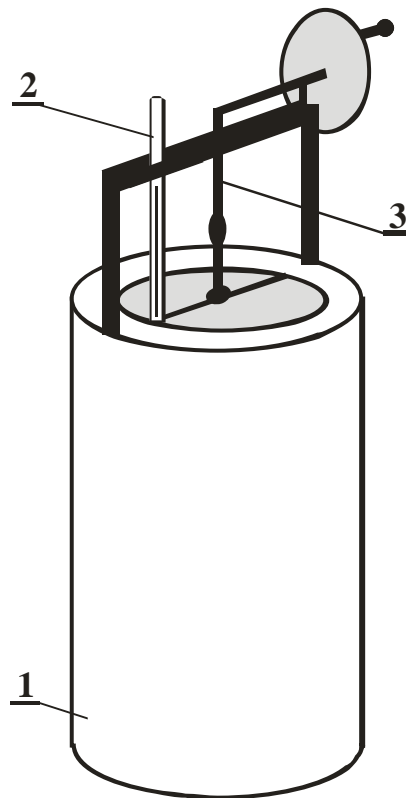
t_{Π} – початкова температура води у калориметрі, °С;

t_{κ} – кінцева температура води у калориметрі, °С;

t_1 – початкова температура тіла, що досліджується (температура водяного термостату, у якому нагрівалося тіло), °С;

m – маса тіла, кг.

Для визначення теплоємності металів використовують калориметр КЛ-1 (рис. 1.1), який зазвичай використовують для визначення теплоти згорання палива.



1 – оболонка калориметра; 2 – термометр;

3 – передавальний механізм з мішалкою

Рисунок 1.1 – Калориметр КЛ-1

Оболонка калориметра **1** – це бак з подвійними стінками та подвійним дном, наповнений повітрям, у якому знаходиться калориметрична посудина – тонкостінний металевий стакан, заповнений дистильованою водою. Він встановлюється в оболонку калориметра на спеціальну теплоізолюючу

підставку. Температура води в металевому стакані вимірюється за допомогою термометра **2**. На оболонці калориметра встановлено кронштейн, на якому закріплено механізм **3**, що рухає мішалку.

Порядок проведення експерименту

Залізний еталон зважують на технохімічних терезах з точністю 0,01 г, після чого його на 5...10 хв. занурюють до водяного термостата, температура якого становить 75...90°C.

У калориметричну посудину за допомогою мірного циліндру наливають 2 літри дистильованої води. Встановлюють посудину в оболонку калориметра **1**, закріплюють мішалку, перевіряють її, обертаючи вручну маховичок мішалки. Мішалка повинна вільно рухатися, не чіпляти стінок калориметричної посудини, під час руху мішалки її верхня пластина не повинна виринати з води.

Встановлюють термометр **2**, який має точність виміру 0,1°C і накривають калориметр кришкою. Визначають температуру води у калориметрі – це початкова температура $t_{п}$.

Визначають температуру залізного еталону у термостаті – це температура t_1 . Після водяного термостату залізний еталон одразу занурюють у калориметричну посудину і починають перемішувати воду в ньому, обертаючи маховичок мішалки. У цей час відбувається тепловіддача від залізного еталона до води у калориметрі. Кожні 30 секунд вимірюють температуру води у калориметрі.

Експеримент вважається закінченим тоді, коли температура води в калориметрі стабілізується. Показання термометра заносять до таблиці 1.1 – це температура $t_{к}$.

Після досліду відкривають кришку калориметра, виймають термометр, мішалку, залізний еталон, виливають воду з калориметричної посудини.

Порядок оформлення звіту

1. Під час підготовки до лабораторної роботи необхідно оформити заготовку звіту (дод. А). При відсутності заготовки звіту студент не допускається до виконання лабораторної роботи. Заготовка звіту оформлюється на окремих аркушах і повинна **обов'язково** містити назву роботи, мету роботи, схему лабораторної установки із зазначенням усіх її складових частин, стислий хід виконання експерименту і таблицю 1.1 (або таблицю А.1.1 додатка А), до якої будуть заноситися результати вимірювань.

Таблиця 1.1 – Експериментальні дані для визначення теплоємності заліза

Показник, його позначення	Одиниці виміру	Чисельне значення
Стала калориметра, K	Дж/К	$K=$
Маса залізного еталона, m	кг	$m=$
Температура залізного еталона, t_1	°С	$t_1=$
Початкова температура води у калориметрі, t_{II}	°С	$t_{II}=$
Кінцева температура води у калориметрі, t_K	°С	$t_K=$
Зміна температури води у калориметрі, Δt	°С	$\Delta t=$

2 Заповнити таблицю 1.1 експериментальними даними.

3 Обчислити експериментальне значення середньої *питомої теплоємності* заліза $\bar{C}_{p(\text{експ})}$ за рівнянням (1.15).

4. Обчислити теоретичне значення середньої *мольної теплоємності* заліза $\bar{C}_{p(\text{теор})}$ за рівняннями (1.8) та (1.12) в інтервалі температур від t_{II} до t_1 та перевести його до питомої теплоємності.

5 Обчислити абсолютну похибку досліду за рівнянням

$$\Delta \bar{C}_p = \bar{C}_{p(\text{експ})} - \bar{C}_{p(\text{теор})} , \quad (1.16)$$

6 Обчислити відносну похибку досліду за рівнянням

$$\% \Delta \bar{C}_p = \frac{100 \cdot \Delta \bar{C}_p}{\bar{C}_{p(\text{теор})}} . \quad (1.17)$$

7 Зробити висновки: навести отримане експериментальне значення середньої питомої теплоємності заліза, порівняти його з теоретичним значенням і висновити щодо достовірності отриманих результатів.

Контрольні питання

1. Що називається термодинамічною системою? Навести приклади.
2. Що таке параметр стану системи? Навести приклади.
3. Що таке процес? Навести ознаки термодинамічного процесу.

4. Який може бути характер процесу, залежно від умов, у яких він здійснюється?
5. Що відображає внутрішня енергія системи, від яких параметрів системи вона залежить?
6. Що таке ентальпія системи, від яких параметрів системи вона залежить?
7. Навести формулювання першого закону термодинаміки.
8. Навести рівняння першого закону термодинаміки.
9. Яку теплоту в термодинаміці вважають позитивною, а яку – негативною?
10. Яку роботу в термодинаміці вважають позитивною, а яку – негативною?
11. За яким рівнянням обчислюється кількість теплоти, що поглинається речовиною під час нагрівання?
12. Що відображає теплоємність?
13. Що таке істинна теплоємність?
14. За допомогою якого рівняння можна обчислити середню теплоємність речовини?
15. Що відображає мольна теплоємність?
16. Що відображає питома теплоємність?
17. Від чого залежить теплоємність речовини?
18. Що відображають ізохорна та ізобарна теплоємності?
19. Чому ізобарна теплоємність завжди більше ізохорної теплоємності?
20. Як пов'язані між собою ізохорна та ізобарна теплоємності?
21. Яким рівнянням відображається залежність теплоємності речовини від температури?
22. На чому заснований калориметричний метод визначення теплоємності?
23. З яких етапів складається калориметричний метод визначення теплоємності?
24. Що відображає стала калориметра?

Лабораторна робота 2

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ РОЗЧИНЕННЯ СОЛІ

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з основними поняттями термохімії.
- 2 Ознайомлення з калориметричним методом визначення теплоти розчинення солі.
- 3 Визначення теплоти розчинення кристалогідрату $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.
- 4 Визначення теплоти розчинення безводної солі Na_2HPO_4 .
- 5 Визначення теплоти гідратації гідрофосфату натрію Na_2HPO_4 .

Стислі теоретичні відомості

Більшість хімічних процесів протікає з виділенням або поглинанням теплоти. **Тепловим (енергетичним) ефектом процесу Q** називається кількість теплоти (енергії), що виділяється або поглинається системою в результаті здійснення даного процесу. Тепловий ефект процесу вимірюється в джоулях (кілоджоулях, мегаджоулях).

Розділ хімічної термодинаміки, присвячений вивченням теплових ефектів хімічних реакцій, називають **термохімією**.

Реакції, які відбуваються з виділенням теплоти (енергії), називають **екзотермічними**. Для них вважають, що $Q > 0$ (наприклад: кристалізація, горіння палива, окислення металів та ін.).

Реакції, які відбуваються з поглинанням теплоти (енергії), називають **ендотермічними**. Для них $Q < 0$ (наприклад, плавлення, розклад багатьох речовин та ін.).

Тепловий ефект реакції залежить від природи речовин, що приймають участь у реакції, **від температури та умов проведення процесу**.

Розрізняють **ізохорний Q_V та ізобарний Q_P теплові ефекти**, які пов'язані зі зміною внутрішньої енергії та ентальпії, відповідно:

$$Q_V = -\Delta U; \quad Q_P = -\Delta H. \quad (2.1)$$

Теплові ефекти Q_V і Q_P (ΔU і ΔH) є **функціями стану** системи, і звідси впливає термодинамічне обґрунтування **закону Г. І. Гесса** (встановленого експериментально в 1836 році): **тепловий ефект реакції не залежить від шляху процесу, а визначається тільки природою і станом початкових і кінцевих речовин.**

З закону Гесса вибігають такі *наслідки*:

1) тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції, але з протилежним знаком : $\Delta H_{\text{Г звор.}} = - \Delta H_{\text{Г прям.}}$;

2) сумарний тепловий ефект низки реакцій, проведених колом, дорівнює нулю;

3) тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою ентальпій утворення кінцевих речовин та сумою ентальпій утворення початкових речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів у рівняннях реакції.

Так, для реакції



можна записати:

$$\Delta H_{\text{Г}} = c\Delta H_{\text{f(C)}} + d\Delta H_{\text{f(D)}} - (a\Delta H_{\text{f(A)}} + b\Delta H_{\text{f(B)}}) \quad (2.3)$$

або

$$\Delta H_{\text{Г}} = \Sigma(n_i\Delta H_{\text{f298}})_{\text{(кін)}} - \Sigma(n_i\Delta H_{\text{f298}})_{\text{(поч)}}, \quad (2.4)$$

де A, B, C та D – формули речовин;

a, b, c, d та n_i – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції;

$\Delta H_{\text{Г}}$ – зміна ентальпії реакції;

ΔH_{f} – ентальпії утворення речовин.

Для того щоб можна було порівнювати теплові ефекти різних реакцій і проводити термохімічні розрахунки, введено поняття теплового ефекту *при стандартних умовах* – при тиску **101 325 Па** і температурі **298 К**.

Стандартна ентальпія утворення речовини чисельно дорівнює тепловому ефекту реакції утворення 1 молю даної речовини з простих речовин при стандартних умовах.

Стандартні ентальпії утворення позначають ΔH_{f298}^0 , а їх значення наводяться у довідниках [5–10]. За допомогою закону Гесса (2.3, 2.4) можна обчислити тепловий ефект реакції при стандартній температурі.

Стандартні ентальпії утворення простих речовин у стійкому алотропному стані взяті за нуль.

Стандартною ентальпією згоряння називають теплоту (енергію), що виділяється при згорянні в атмосфері кисню 1 молю речовини до вищих оксидів у стандартних умовах. Ентальпію згоряння позначають символом $\Delta H_{\text{с}}$.

Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою ентальпій згоряння початкових речовин і сумою ентальпій згоряння кінцевих речовин, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти:

$$\Delta H_{\text{r298}}^0 = \Sigma(n_i \Delta H_{\text{c298}}^0)_{(\text{поч})} - \Sigma(n_i \Delta H_{\text{c298}}^0)_{(\text{кін})}. \quad (2.5)$$

Ізобарний і ізохорний теплові ефекти пов'язані між собою рівнянням

$$Q_P = Q_V - \Delta n R T \quad (2.6)$$

або, відповідно до (2.1),

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T, \quad (2.7)$$

де Δn – зміна кількості молів газоподібних учасників реакції (2.2),

$$\Delta n = (c + d) - (a + b). \quad (2.8)$$

Якщо в реакції беруть участь тверді і рідкі речовини, їх кількість при обчисленні Δn не береться до уваги. Якщо $\Delta n = 0$, то $\Delta H = \Delta U$, а $Q_P = Q_V$.

Закон Гесса широко застосовується для розрахунків теплових ефектів фізико-хімічних процесів. Прикладом такого процесу може бути процес розчинення твердої речовини у воді. Розчинення твердої речовини відбувається при сталому тиску ($P = \text{const}$) та супроводжується виділенням або поглинанням теплоти внаслідок зміни ентальпії системи під час розчинення речовини.

Кількість теплоти, що виділяється або поглинається при розчиненні 1 моля речовини, називається *мольною теплотою розчинення речовини* або *мольною ентальпією розчинення речовини*.

Теплота розчинення позначається через Q або через ΔH та дорівнює

$$Q = -\Delta H. \quad (2.9)$$

Розчинення твердих речовин складається з декількох процесів, кожен з яких супроводжується тепловим ефектом:

- 1) руйнування кристалічної ґратки (ендотермічний процес);
- 2) процес сольватації або гідратації (екзотермічний процес);
- 3) процес дифузії (тепловий ефект цього процесу настільки малий, що його в даному випадку не враховують).

При зануренні твердої речовини у воду полярні молекули води своїми полюсами притягаються до часток (іонів або молекул) поверхневого шару твердої речовини, при цьому утворюються нестійкі хімічні сполуки – гідрати. Цей процес називається *гідратацією*. Він відбувається з виділенням теплоти і являється рушійною силою процесу розчинення.

Кількість теплоти, що виділяється при гідратації 1 моля речовини, зветься *теплотою гідратації*. Наприклад, теплота гідратації безводного сульфату цинку дорівнює 95,27 кДж/моль.

Гідратовані частки речовини, що розчиняється, переходять до розчину завдяки кінетичній енергії молекул води. Унаслідок дифузії вони розподіляються по усьому об'єму розчину. Потім з поверхні твердої речовини молекулами води знімається новий шар часток, які, у свою чергу, самодовільно розподіляються по всьому об'єму рідини. Таким чином, відбувається подрібнення твердої речовини на дрібні частки (молекули, іони). Цей процес супроводжується поглинанням теплоти.

Кількість теплоти, яка поглинається при подрібненні одного моля речовини на дрібні частки (молекули, іони) при розчиненні, називається власно *теплотою розчинення* або *теплотою розчинення кристалогідрату*. Наприклад, теплота розчинення кристалогідрату хлориду кальцію $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дорівнює 19,1 кДж/моль.

Із закону Гесса випливає, що теплота розчинення безводної солі дорівнює сумі теплоти гідратації речовини та теплоти розчинення кристалогідрату:

$$Q_6 = Q_r + Q_p, \quad (2.10)$$

де Q_6 – теплота розчинення безводної солі;

Q_r – теплота гідратації солі;

Q_p – теплота розчинення кристалогідрату.

Залежно від абсолютних величин Q_r та Q_p теплота розчинення безводної солі може бути позитивною або негативною. Якщо теплота гідратації перебільшує теплоту розчинення кристалогідрату, то теплота розчинення такої безводної солі буде позитивною, тобто розчинення супроводжується виділенням теплоти.

Теплота розчинення кристалогідрату залежить від міцності кристалічної ґратки речовини, а *теплота гідратації* – від здатності речовини до гідратації.

Теплоту гідратації не можна визначити експериментальним шляхом, тому що гідратація та подрібнення речовини відбуваються одночасно.

Тому теплоту гідратації звичайно обчислюють на підставі закону Гесса, визначивши експериментально теплоту розчинення безводної солі та теплоту розчинення кристалогідрату цієї солі.

Визначення теплоти розчинення речовини здійснюється **калориметричним методом**, який засновано на тому, що при розчиненні речовини відбувається виділення або поглинання теплоти, завдяки чому змінюється температура калориметра. Вимірюючи температуру води у калориметрі до та після розчинення, обчислюють теплоту розчинення речовини за рівнянням

$$Q = \frac{K M (t_k - t_n)}{m}, \quad (2.11)$$

де K – константа калориметра, Дж/К;

M – мольна маса розчиненої речовини, г/моль;

t_n – початкова температура води у калориметрі, °С;

t_k – кінцева температура води у калориметрі °С;

m – маса розчиненої речовини, кг.

Константа калориметра – це теплоємність приладу, тобто кількість теплоти, що поглинається приладом при підвищенні температури на один кельвін. Константу калориметра наведено на приладі.

Порядок проведення експерименту

Для проведення досліду збирають калориметр згідно з рисунком 2.1. При цьому термометр **8** встановлюють так, аби його нижчий кінець знаходився на відстані 2 см від донця склянки.

Калориметричний дослід складається з трьох періодів:

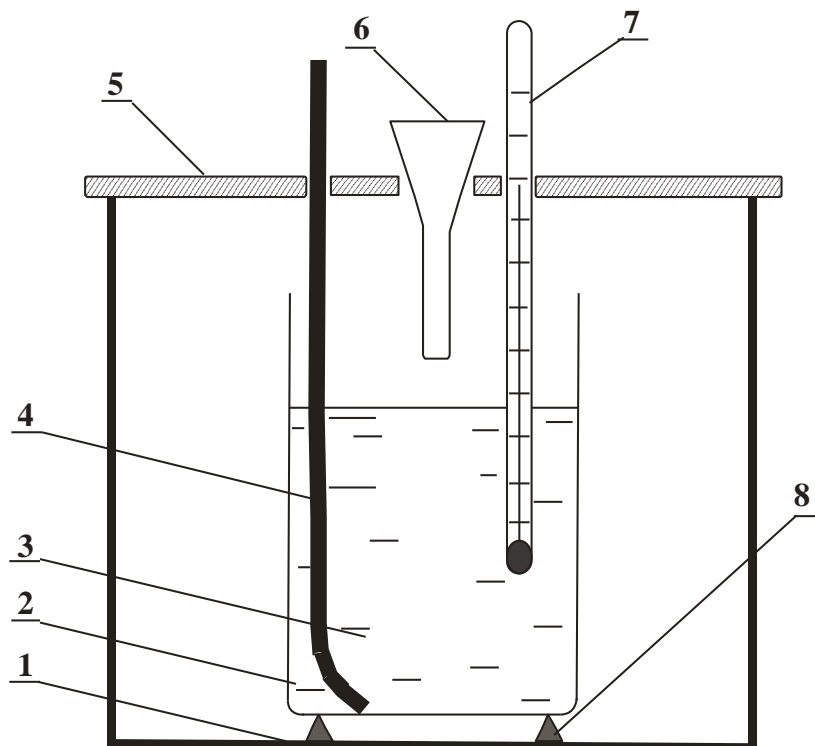
- визначення початкової температури води у калориметрі;
- розчинення солі (передача теплоти, що виділяється або поглинається при розчиненні речовини) та вирівнювання температури усіх частин приладу;
- визначення кінцевої температури води у калориметрі.

1 Визначення теплоти розчинення кристалогідрату $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Мірним циліндром відміряють 291 мл (291 г) дистильованої води, наливають цю воду в склянку **2**. За допомогою термометра **7** визначають температуру води – це початкова температура t_n .

На фільтрувальному папірці зважують 14,9 г кристалогідрату $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ з точністю 0,01 г.

Зважену сіль через лійку **6** висипають у хімічну склянку з водою **2** та перемішують розчин за допомогою мішалки **4**. Спостерігають за зміною температури.



1 – корпус калориметра; 2 – хімічна склянка місткістю 500...600 мл;
 3 – вода; 4 – мішалка; 5 – кришка калориметра; 6 – лійка;
 7 – термометр; 8 – підставки для зменшення теплообміну

Рисунок 2.1 – Калориметр

Процес розчинення вважається закінченим, коли стабілізується температура та розчиниться вся сіль. Зазвичай цей процес триває близько 2...3 хв.

Визначають кінцеву температуру води у калориметрі – t_k .

Показання температур води у калориметрі до і після розчинення солі записують до таблиці 2.1.

Теплоту розчинення кристалогідрату $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ – Q_p обчислюють за рівнянням (2.11).

Таблиця 2.1 – Дані калориметричного дослідження щодо визначення теплоти розчинення солі

Речовина	Температура, °C		Зміна температури Δt , °C
	початкова t_n	кінцева t_k	
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$			
Na_2HPO_4			

2 Визначення теплоти розчинення безводної солі Na_2HPO_4

Мірним циліндром відміряють 300 мл (300 г) дистильованої води, наливають воду в склянку **2**. За допомогою термометра **7** визначають температуру води – це початкова температура $t_{\text{п}}$.

На фільтрувальному папірці зважують 5,9 г безводної солі Na_2HPO_4 з точністю 0,01 г.

Зважену сіль через лійку **6** висипають у хімічну склянку з водою **2** та перемішують розчин за допомогою мішалки **4**. Спостерігають за зміною температури. Процес розчинення вважається закінченим, коли стабілізується температура та розчиниться вся сіль.

Визначають кінцеву температуру води у калориметрі – $t_{\text{к}}$.

Показання температур води у калориметрі до і після розчинення солі записують до таблиці 2.1.

Теплоту розчинення безводної солі Na_2HPO_4 – Q_6 обчислюють за рівнянням (2.11).

Порядок оформлення звіту

1. Під час підготовки до лабораторної роботи необхідно оформити заготовку звіту (дод. А). При відсутності заготовки звіту студент не допускається до виконання лабораторної роботи.

Заготовка звіту оформлюється на окремих аркушах і повинна **обов'язково** містити назву роботи, мету роботи, схему лабораторної установки із зазначенням усіх її складових частин, стислий хід виконання експерименту і таблицю 2.1 (або таблицю А.2.1 додатка А), до якої будуть заноситися результати вимірювань.

2 Заповнити таблицю 2.1 дослідними даними.

3 Обчислити теплоту розчинення кристалогідрату Q_p за рівнянням (2.11).

4 Обчислити теплоту розчинення безводної солі Q_6 за рівнянням (2.11).

5 Обчислити теплоту гідратації безводної солі Q_r за рівнянням

$$Q_r = Q_6 - Q_p \quad (2.12)$$

6 Зробити висновки: навести отримані значення і порівняти теплоту розчинення кристалогідрату з теплою розчинення безводної солі.

Контрольні питання

- 1 Що називається тепловим ефектом процесу?
- 2 Які процеси називаються екзотермічними? Ендотермічними?
- 3 Що вивчає термохімія?
- 4 Від яких факторів залежить тепловий ефект реакції?
- 5 Навести визначення ізобарного та ізохорного теплових ефектів.
- 6 Навести формулювання закону Гесса.
- 7 Які наслідки вибігають з закону Гесса?
- 8 Які умови вважаються стандартними?
- 8 Навести визначення стандартної ентальпії (теплоти) утворення речовини.
- 9 Чому дорівнює стандартна ентальпія (теплота) утворення простих речовин?
- 10 Навести визначення стандартної ентальпії (теплоти) згоряння речовини.
- 11 Вказати, як використовується закон Гесса.
- 12 Які процеси відбуваються під час розчинення речовини?
- 13 Що зветься теплотою розчинення безводної солі?
- 14 Що зветься теплотою розчинення кристалогідрату?
- 15 Чому теплоту гідратації не можна визначити експериментальним шляхом?
- 16 Чому під час розчинення одних речовин теплота виділяється, а під час розчинення інших – поглинається?
- 17 З яких етапів складається калориметричний дослід визначення теплоти розчинення речовини?
- 18 За якою формулою обчислюють теплоту розчинення солі?

Лабораторна робота 3 ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ СПЛАВІВ

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з методом побудови діаграми плавкості двокомпонентної металеві системи.
- 2 Ознайомлення з методом будування кривих охолодження олова, свинцю та їх сумішей з різним вмістом олова та свинцю.
- 3 Побудова діаграми стану плавкості системи «олово – свинець».

Стислі теоретичні відомості

Речовини, що входять до термодинамічної системи, можуть знаходитися в різних агрегатних станах: газоподібному, рідкому і твердому, – тобто утворити одну чи кілька фаз. Систему, що складається з декількох фаз, називають *гетерогенною*, а рівновагу, що встановлюється в такій системі, – *гетерогенною чи фазовою*.

Фазовою рівновагою зветься рівновага в гетерогенній системі, в якій не відбувається хімічної взаємодії між компонентами, а мають місце лише фазові перетворення, тобто процеси переходу компонентів з однієї фази до іншої. Наприклад, $H_2O_{(рід)} \rightleftharpoons H_2O_{(пара)}$.

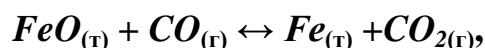
Фазою зветься сукупність окремих гомогенних частин системи, що мають однакові властивості, відокремлені від інших частин системи поверхнею розподілу.

Усі газоподібні речовини складають одну фазу. Рідини, що нескінченно змішуються, утворюють одну фазу; рідини, що не змішуються, – різні фази. Кожна тверда речовина утворює окрему фазу.

Слід зазначити, що кожна фаза гомогенна, але не безперервна, тобто може складатися з окремих часток.

Система може складатися з одного чи кількох компонентів. *Компонентом* називають складову частину системи, що являє собою індивідуальну хімічну речовину, яка може бути виділена з системи і існувати самостійно.

Система, в якій встановилася хімічна рівновага між реагуючими речовинами



складається з чотирьох компонентів. Проте для утворення цієї системи

досить мати всього три будь-які компоненти з цих чотирьох, наприклад: FeO , CO та Fe , або Fe , CO_2 та CO .

Числом незалежних компонентів K називають найменше число індивідуальних хімічних речовин, необхідне для утворення усіх фаз термодинамічної системи.

Число незалежних компонентів дорівнює загальному числу компонентів системи ($K_{\text{заг}}$) мінус число хімічних взаємодій у системі:

$$K = K_{\text{заг}} - x. \quad (3.1)$$

Стан системи характеризують **числом степенів вільності** (варіантністю).

Число степенів вільності C – це число термодинамічних параметрів, які можна довільно змінювати (незалежно один від іншого) без зміни числа фаз у системі.

До таких параметрів відносяться **зовнішні фактори** (температура, тиск та інші) і **внутрішні** (концентрація компонентів).

Розрахунок числа степенів вільності в системі залежно від числа компонентів і від зміни зовнішніх параметрів проводять за допомогою **правила фаз Гіббса** (1876), яке наголошує: **сума числа степенів вільності і числа фаз рівноважної системи дорівнює сумі числа компонентів і числа зовнішніх факторів (параметрів)**. Тобто

$$C + \Phi = K + n. \quad (3.2)$$

Це співвідношення є **аналітичним виразом правила фаз Гіббса**.

З цього правила добре видно, що система має максимальне число степенів вільності, якщо вона гомогенна ($\Phi = 1$):

$$C_{\text{max}} = K + 2 - \Phi = K + 1. \quad (3.3)$$

Мінімальне число степенів вільності $C = 0$, в цьому випадку число фаз є максимальним

$$\Phi_{\text{max}} = K - C + 2 = K + 2, \quad (3.4)$$

тобто система не має степенів вільності, якщо число фаз на 2 більше, ніж число компонентів (для чистої води можливе одночасне існування 3 фаз).

Для конденсованих систем (металевих систем, до складу яких не входять газоподібні речовини) тиск практично не впливає на стан системи, тому для них $n = 1$ і

$$C + \Phi = K + 1. \quad (3.5)$$

Слід зауважити, що правило фаз Гіббса придатне лише для рівноважних систем.

Розглянемо двокомпонентну систему з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані і взаємною нерозчинністю у твердому стані. Прикладами систем такого типу є сплави $Pb - As$, $Cd - Bi$, $Au - Si$. Типову діаграму для таких систем наведено на рисунку 3.1, на якому на осі ординат відкладається температура, а на осі абсцис – склад системи, яка складається з компонентів A та B .

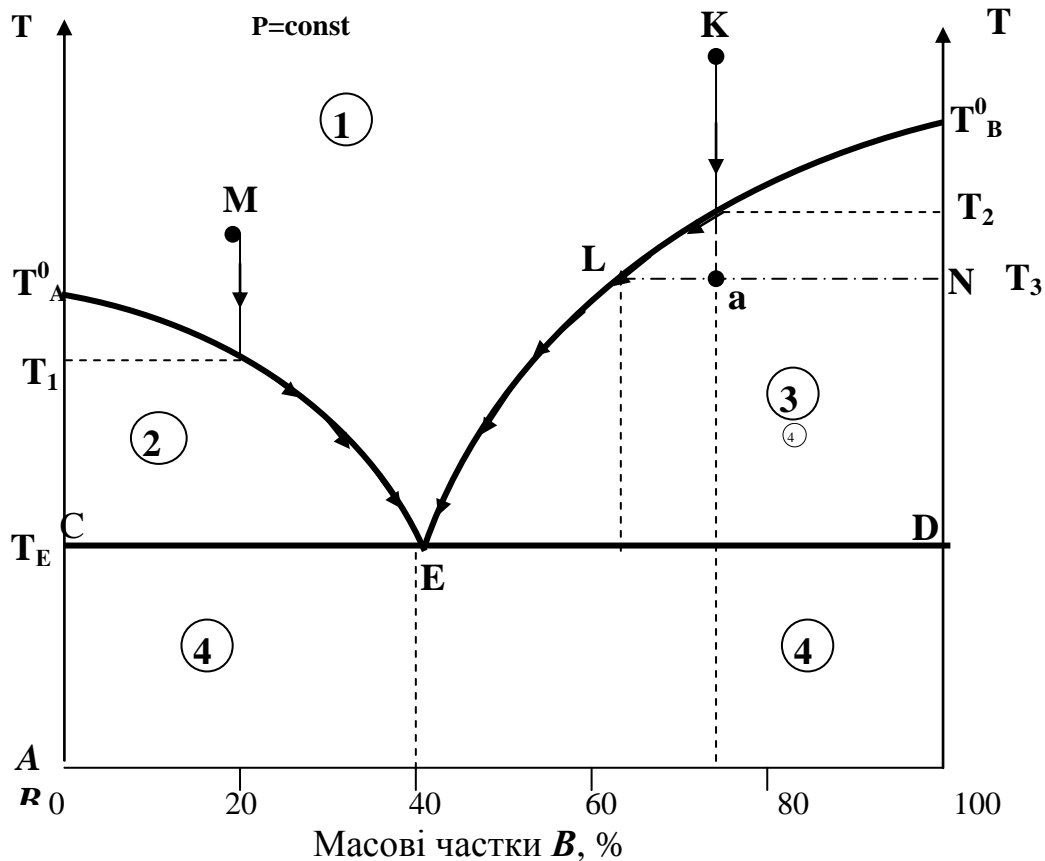


Рисунок 3.1 – Діаграма стану двокомпонентної металевої системи

Точки T_A^0 і T_B^0 на діаграмі відповідають температурам кристалізації (плавлення) *чистих компонентів A і B*. При цих температурах система інваріантна, тому що з рівняння (3.5) знаходимо, що $C = 1 - 2 + 1 = 0$.

При температурах вище T_A^0 і T_B^0 чисті компоненти знаходяться в розплаві. При цьому $C = 1 - 1 + 1 = 1$.

При температурах нижче T_A^0 і T_B^0 чисті компоненти знаходяться у твердому стані. При цьому $C = 1 - 1 + 1 = 1$.

Якщо до компонента A додавати компонент B , то температури початку кристалізації компонента A з розплаву будуть нижче T_A^0 . Аналогічно, додавання компонента A до компонента B призводить до зниження температури початку кристалізації компонента B з розплаву.

Фігуративні точки, що знаходяться на кривих $T_A^0 - E$ і $T_B^0 - E$, відповідають двофазним системам (кристали чистих компонентів A або B і насичений розплав компонентів A і B). Ці системи є **моноваріантними** ($C = 2 - 2 + 1 = 1$), тобто кожній температурі відповідає певний склад насиченого розплаву.

Криву $T_A^0 - E - T_B^0$ називають **лінією ліквідусу**. Вище лінії ліквідусу система знаходиться в рідкому стані ($C = 2 - 1 + 1 = 2$) у вигляді ненасиченого розплаву. Система **двоваріантна**, тобто можна незалежно змінювати і температуру і склад.

При охолодженні систем заданих складів (точки M і K) кристалізується відповідно компонент A (при температурі T_1) і компонент B (при температурі T_2), що викликає підвищення концентрації іншого компонента, що не кристалізується. Тому фігуративні точки M і K переміщуються лініями $T_A^0 - E$ і $T_B^0 - E$ до точки E відповідно до напрямку стрілок. Коли температура кристалізації стане дорівнювати T_E , розплав насичується у відношенні до обох компонентів, при цьому одночасно кристалізуються компоненти A і B , число рівноважних фаз збільшується до трьох, а число степенів вільності зменшується до нуля.

Температуру, при якій кристалізуються одночасно обидва компоненти, називають **евтектичною температурою**. Лінію $C - D$, що відповідає евтектичній температурі, називають **лінією солідусу**.

У точці E в рівновазі знаходяться одночасно три фази: кристали обох компонентів A і B та розплав компонентів A і B ($C = 2 - 3 + 1 = 0$), **система інваріантна**. Зміна будь-якого параметра призводить до втрати хоча б однієї фази. Ця точка зветься **точкою евтектики**, їй відповідають певні координати на діаграмі – евтектичний склад та евтектична температура T_E .

Лінії ліквідусу і солідусу поділяють діаграму на кілька ділянок:

- 1 – ненасичений розплав компонентів A і B ;
- 2 – розплав компонентів A і B та кристали компонента A ;
- 3 – розплав компонентів A і B та кристали компонента B ;
- 4 – кристали компонентів A і B – механічна суміш двох фаз.

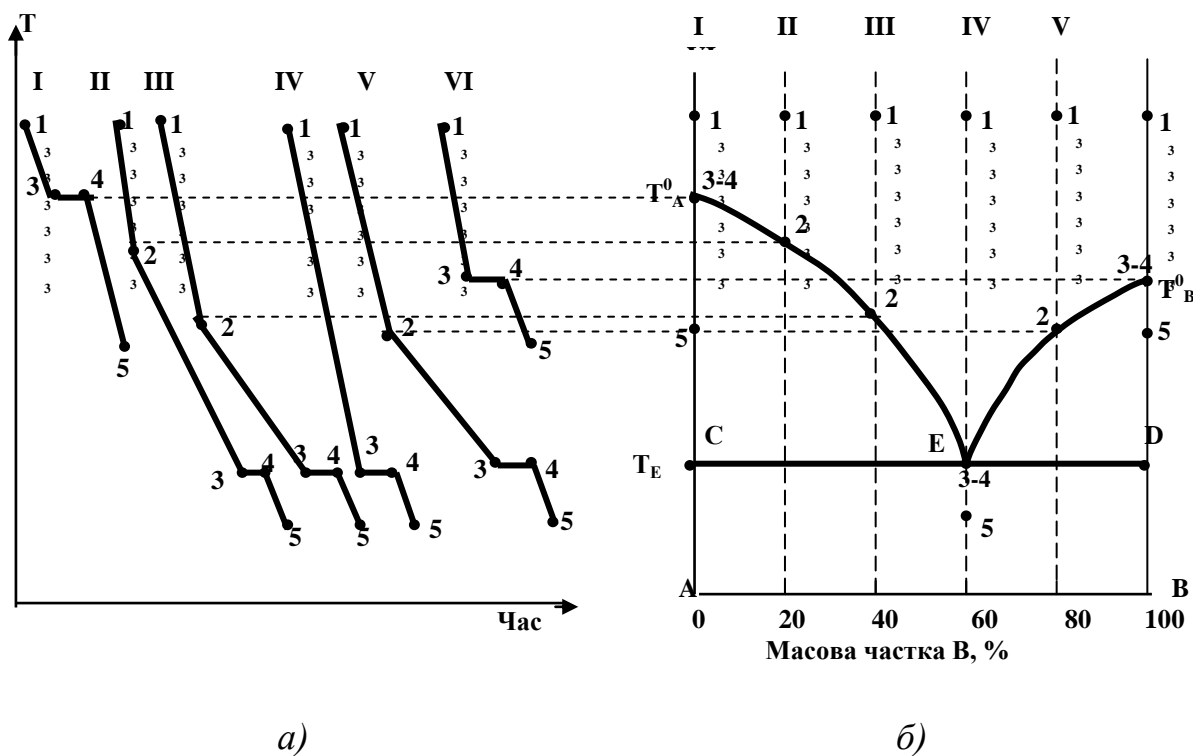
Діаграми стану для різних систем будують експериментально за допомогою методу термічного аналізу, розробленого Н. С. Курнаковим.

Термічним аналізом називають фізико-хімічний метод аналізу дослідження рівноваги в багатокомпонентних системах, заснований на вимірюванні зміни температури залежно від часу. Головна мета термічного аналізу – побудова діаграми стану сплавів на основі кривих охолодження.

Діаграми стану сплавів мають найважливіше значення в теорії і практиці металознавства і термічної обробки деталей машин, верстатів та інструментів, тому що на їх основі вибирають температури нагріву виробів при їх термічній обробці і створюють нові сплави.

Користуючись діаграмою стану системи, можна визначити не тільки температуру плавлення сплаву залежно від його складу, але і структуру сплаву, а також підібрати склад та передбачити вірний режим технологічного процесу для виготовлення виробів з необхідними властивостями.

Розглянемо утворення кривих охолодження для найпростішої двокомпонентної металевої системи, яка складається з компонентів *A* та *B*, що не розчинні в твердому стані (рис. 3.2). Криві охолодження та відповідні їм склади зразків позначені римськими цифрами I, II, III, IV, V, VI. Усі зразки однакові за масою, але різні за концентраціями компонентів, їх початковий стан позначено точками 1.



a – криві охолодження ; *б* – діаграма стану
Рисунок 3.2 – Побудова діаграми стану за кривими охолодження

При охолодженні складу I (тобто чистого компонента *A*), починаючи з точки **1**, температура монотонно зменшується до температури T^0_A (ділянка 1...3 на кривій охолодження I). У точці **3** починається ізотермічна кристалізація компонента *A* і деякий час (до точки **4**) температура залишається сталою – витрати теплоти компенсуються теплотою кристалізації. Така зупинка зміни температури (горизонтальна ділянка 3...4 на кривій охолодження I) триває до повної кристалізації. Подальше охолодження твердого компонента *A* відповідає похилій ділянці 4...5 на кривій охолодження. Крива охолодження для складу VI (чистий компонент *B*) ідентична розглянутій кривій для складу I з тією різницею, що горизонтальна ділянка 5...6 відповідає температурі T^0_B .

Охолодження складу II, який містить обидва компоненти – *A* (80 %) та *B* (20 %) до точки **2** відбувається практично рівномірно. У точці **2**, яка розташована на лінії ліквідус, сплав стає насиченим у відношенні до компонента *A*, починається кристалізація цього компонента *A* і процес охолодження уповільнюється. Це пояснюється тим, що з одного боку втрати теплоти частково компенсуються теплотою кристалізації. З іншого боку, в результаті кристалізації вміст компонента *A* в розплаві, а отже і температура кристалізації, зменшується. З цієї причини на кривій охолодження II в точці **2** спостерігається злам – різка зміна нахилу.

Після досягнення температури кристалізації евтектики T_E (точка **3**) ізотермічна кристалізація евтектичного складу призводить до появи горизонтальної ділянки 3...4 на кривій охолодження II (стала температура підтримується за рахунок теплоти кристалізації). Після цього відбувається майже рівномірне охолодження твердого сплаву (ділянка 4...5).

Для складів III та V криві охолодження аналогічні і відрізняються лише положенням точки зламу **2**.

Склад IV – евтектичний, він кристалізується при сталій температурі T_E . На кривій охолодження для цього складу є горизонтальна ділянка 3...4, але відсутня точка зламу **2**.

Одержані в результаті експерименту криві охолодження (рис. 3.2, а) використовують для побудови діаграми стану (рис. 3.2, б) таким чином. На діаграмі стану проводять вертикальні лінії, які відповідають кожному складу, що вивчався (пунктирні лінії на рисунку 3.2, б). З відповідної кривої охолодження на лінії складу переносять точки зламу **2** та точки кристалізації евтектики 3...4. З'єднуючи проєкції точок **2**, одержують лінію ліквідус $T^0_A - T_E - T^0_B$. Через проєкції точок **3** (або **4**) проводять лінію солідус *CD*.

Порядок проведення експерименту

Установка для термічного аналізу складається з електроплитки, тиглю та термометра.

Для дослідження надається серія сплавів, виготовлених з чистих олова та свинцю, а також зразки чистих олова та свинцю. Склад сплавів наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Температури початку кристалізації розплавів та температура евтектики

№	Склад розплаву, %		Температура, °C	
	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	початку кристалізації розплаву	затвердіння евтектики
1	100	0	232	–
2	80	20	208	183
3	62	38	183	183
4	50	50	211	183
5	25	75	270	183
6	0	100	327	–

У тиглі розміщують метал або сплав металів *Sn* – *Pb*, указаний вкладачем. Тигель ставлять на електроплитку і нагрівають.

Після розплавлення зразку вимикають нагрів, а в розплав занурюють кульку термометра (так, аби вона не торкалася дна або стінки тиглю). Після цього кожні 30 с фіксують температуру розплаву. Відлік температури треба починати трохи вище, ніж температура початку кристалізації цього розплаву, що вказана в таблиці 3.1, а закінчувати трохи нижче, ніж температура евтектики.

Після затвердіння сплаву проводять ще 3...5 вимірів температури. Усі одержані дані вносять до таблиці 3.2.

Після закінчення виміру температури включають нагрівання, розплавляють сплав у тиглі, виймають термометр, розплав виливають на азбест.

Порядок оформлення звіту

1 Під час підготовки до лабораторної роботи необхідно оформити заготовку звіту (див. дод. А). При відсутності заготовки звіту студент не допускається до виконання лабораторної роботи. Заготовка звіту оформлюється на окремих аркушах і повинна **обов'язково** містити назву роботи, мету роботи, стислий хід виконання експерименту і таблицю 3.2 (або таблицю А.3.1 додатка А), до якої будуть заноситися результати вимірювань.

2 Заповнити таблицю 3.2 даними досліду.

Таблиця 3.2 – Зміна температури при охолодженні олова, свинцю та їх сплавів

Час від початку охолодження розплаву, хв	Температура, °C					
	Номер сплаву					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
0,0						
0,5						
1,0						
1,5						
2,0						
2,5						
3,0						
3,5						
4,0						
4,5						
5,0						
5,5						
6,0						
6,5						
7,0						
7,5						
8,0						
8,5						
9,0						
9,5						
10,0						
10,5						
11,0						
11,5						
12,0						
12,5						
13,0						

3 На окремому аркуші міліметрового паперу побудувати криві охолодження для всіх сплавів.

4 Одержані в результаті експерименту криві охолодження використати для побудови діаграми стану плавкості системи *Sn – Pb*.

5 Зробити висновки: описати характерні точки діаграми.

Контрольні питання

- 1 Яка система є гетерогенною?
- 2 Яка рівновага називається фазовою?
- 3 Що таке фаза і які бувають фази?
- 4 Яка складова частина системи називається компонентом?
- 5 Що називають числом незалежних компонентів?
- 6 Що називають числом степенів вільності?
- 7 Сформулювати правила фаз Гіббса.
- 8 Навести аналітичний вираз правила фаз Гіббса.
- 9 Що відображає правило фаз, для чого воно застосовується?
- 10 Коли система має максимальне число степенів вільності?
- 11 Коли система має мінімальне число степенів вільності?
- 12 Яке рівняння правила фаз застосовується для конденсованих систем?
- 13 Розглянути двокомпонентну систему з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані і взаємною нерозчинністю у твердому стані.
- 14 Що називають евтектичною температурою? Яка точка зветься точкою евтектики?
- 15 Укажіть на діаграмі стану лінію ліквідус і лінію солідус.
- 16 У чому суть термічного аналізу?
- 17 Що можна визначити, користуючись діаграмою стану системи?
- 18 Чим відрізняється крива охолодження металу від кривої охолодження сплаву?
- 19 На основі яких даних будується діаграма плавкості системи *Sn – Pb*?
- 20 Застосувати правило фаз для довільної точки, вказаної викладачем.

Лабораторна робота 4

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ РЕАКЦІЇ

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з параметрами оборотної гомогенної реакції.
- 2 Ознайомлення з методом дослідження рівноваги гомогенної реакції.
- 3 Визначення константи рівноваги гомогенної реакції:



Стислі теоретичні відомості

Хімічною рівновагою називається термодинамічна рівновага, яка встановилася внаслідок рівності швидкостей двох протилежних за напрямком хімічних реакцій.

Хімічна рівновага є найбільш стійким станом хімічної системи, до якого вона прагне самодовільно.

Хімічна рівновага динамічна, вона характеризується сталістю рівноважних концентрацій (чи парціальних тисків) усіх учасників реакції при сталості зовнішніх умов і мінімальному значенні енергії Гіббса чи енергії Гельмгольца.

Наприклад, для реакції синтезу йодиду водню $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$, швидкості прямої і зворотної реакцій визначаються за рівняннями:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C_{H_2} C_{I_2}; \quad v_{\text{зв}} = k_{\text{зв}} C_{HI}^2. \quad (4.1)$$

При рівновазі ці швидкості дорівнюють одна одній $U_{\text{пр}} = U_{\text{зв}}$, а концентрації стають рівноважними. Тоді

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{зв}}} = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} C_{I_2}}, \quad (4.2)$$

де $k_{\text{пр}}$ та $k_{\text{зв}}$ – константи швидкості прямої та зворотної реакції, відповідно.

Константи швидкості реакції не залежать від концентрації і при постійній температурі є сталими. Тому їх відношення є деяка стала величина K_c , яку називають *константою хімічної рівноваги*, тобто

$$K_C = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{зв}}} = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}}. \quad (4.3)$$

У загальному вигляді для реакції $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ константа хімічної рівноваги розраховується за рівнянням

$$K_C = \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b}, \quad (4.4)$$

де C_A, C_B, C_C, C_D – рівноважні концентрації учасників реакції.

Константу K_C називають *класичною* (вираженою через рівноважні концентрації) і застосовують для характеристики рівноваги з участю ідеальних розчинів.

У випадку *реальних розчинів* концентрації замінюють на рівноважні *активності* a :

$$K_a = \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b}, \quad (4.5)$$

де K_a – константа хімічної рівноваги, виражена через активності, a_A, a_B, a_C, a_D – рівноважні активності учасників реакції.

Константи хімічної рівноваги, виражені через *рівноважні парціальні тиски* P чи *рівноважні фугитивності* f учасників реакції, мають вигляд

$$K_P = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}, \quad (4.6)$$

$$K_f = \frac{f_C^c \times f_D^d}{f_A^a \times f_B^b}. \quad (4.7)$$

Константу рівноваги K_P використовують для опису *рівноваги між ідеальними газами*, константу K_f – для *рівноваги між реальними газами*.

Рівняння (4.4)...(4.7) є математичним виразом *закону діючих мас*, який наголошує: **відношення добутку рівноважних активностей (концентрацій) продуктів реакції, взятих у ступенях, які дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції, до такого ж добутку активностей (концентрацій) початкових речовин при даній температурі є величиною сталою, яку називають константою хімічної рівноваги.**

Із закону діючих мас виходить, що при зміні концентрації будь-якого учасника реакції в системі відбудуться такі зміни, які самодовільно змінять концентрації реагентів таким чином, аби їх співвідношення відповідали чисельному значенню константи рівноваги.

Напрямок зміщення рівноваги можна передбачити за **допомогою принципу Ле Шательє**: якщо на систему, яка перебуває в стані термодинамічної рівноваги, здійснити зовні який-небудь вплив, то внаслідок процесів, які відбуваються в системі, рівновага зміститься так, щоб протидіяти зовнішньому впливу.

Зміна концентрації діє на рівновагу таким чином: збільшення концентрації будь-якої речовини зміщує рівновагу в сторону її витрати; зменшення концентрації речовини – в сторону її утворення.

Зміна тиску діє на рівновагу таким чином: підвищення тиску зміщує рівновагу в ту сторону, де кількість молів газоподібних речовин менше, зменшення – в ту сторону, де кількість молів газоподібних речовин більше.

Температура впливає на положення хімічної рівноваги таким чином: підвищення температури зміщує рівновагу в напрямку ендотермічної реакції, зменшення температури – у напрямку екзотермічної реакції.

Константа рівноваги має велике практичне значення – знаючи її величину, можна обчислити вихід продуктів реакції: чим більше константа рівноваги, тим більше ступінь перетворення початкових речовин на кінцеві.

Якщо реакція має константу рівноваги понад 10^{10} , то вона перебігає практично необоротно в прямому напрямку; якщо менше ніж 10^{-10} , то реакція відбувається практично необоротно у зворотному напрямку.

Константи рівноваги залежать від природи реагуючих речовин, температури і **не залежать від** концентрації (K_c), активності (K_a), тиску (K_p) і фугітивності (K_f).

Константи рівноваги безрозмірні тільки для реакцій, що йдуть без зміни числа молей газоподібних учасників. В інших випадках: K_p має розмірність тиску, а K_c – розмірність концентрації в ступені Δn :

$$\Delta n = (c + d) - (a + b), \quad (4.8)$$

де a, b, c, d – стехіометричні коефіцієнти у рівнянні реакції.

У випадку гетерогенних реакцій до виразу константи хімічної рівноваги входять парціальні тиски (чи концентрації) тільки газоподібних (або розчинених) учасників реакції.

Парціальні тиски і концентрації індивідуальних речовин у твердому і рідкому станах не беруть до уваги, тому що їх концентрації (активності) є сталими за даної температури.

Наприклад, для реакції $\text{CaCO}_3 (\text{т}) \rightleftharpoons \text{CaO} (\text{т}) + \text{CO}_2 (\text{г})$ константа рівноваги розраховується за рівнянням

$$K_P = P(\text{CO}_2).$$

Під час дослідження хімічної реакції дуже важливо знати, у якому напрямку буде проходити реакція за даним тиском (даною концентрацією) реагуючих речовин. Відповідно до другого закону термодинаміки, кожний самовільний процес, у тому числі хімічна реакція, проходить у напрямку зменшення термодинамічного потенціалу (енергії Гіббса або енергії Гельмгольца) до встановлення рівноваги.

Залежно від вихідного складу реагуючих речовин переважно йтиме або пряма, або зворотна реакція. *Рівняння ізотерми* дозволяє зв'язати можливий напрямок реакції з вихідним нерівноважним складом реагуючих речовин:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_C'^c \times P_D'^d}{P_A'^a \times P_B'^b} - \ln K_P \right), \quad (4.9)$$

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{C_C'^c \times C_D'^d}{C_A'^a \times C_B'^b} - \ln K_C \right), \quad (4.10)$$

де $P_A'^a, P_B'^b, P_C'^c, P_D'^d$ – нерівноважні тиски компонентів,

$C_A'^a, C_B'^b, C_C'^c, C_D'^d$ – нерівноважні концентрації компонентів.

Рівняння (4.9) і (4.10) називають *рівняннями ізотерми хімічної реакції або рівняннями Вант-Гоффа*. Вони показують залежність між зміною термодинамічного потенціалу (ΔG або ΔF), константою хімічної рівноваги (K_P чи K_C) і умовами проведення реакції. Якщо для даного складу системи $\Delta F < 0$, то реакція може відбуватися в бік утворення кінцевих речовин (тобто в прямому напрямку), якщо $\Delta F > 0$, то в бік утворення початкових речовин.

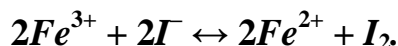
При визначенні напрямку перебігу реакції часто рівняння ізотерми хімічної реакції застосовують для стандартних умов реакції, при яких концентрації кожної реагуючої речовини дорівнюють 1 моль/л (1 кмоль/м³), тобто $C'_A = C'_B = C'_C = C'_D = 1$ моль/л. Тоді рівняння ізотерми хімічної реакції для розчинів набуває вигляду

$$\Delta F = -R T \ln K_c, \quad (4.11)$$

На практиці константу хімічної рівноваги визначають через концентрації реагуючих речовин. Наприклад, реакція відновлення іонів тривалентного заліза іонами йодиду є оборотною:



в іонному вигляді:

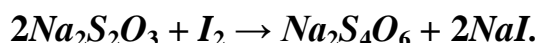


Константа рівноваги цієї реакції розраховується за рівнянням

$$K_c = \frac{C_{Fe^{2+}}^2 \cdot C_{I_2}}{C_{Fe^{3+}}^2 \cdot C_{I^-}^2}, \quad (4.12)$$

де $C_{Fe^{3+}}$, $C_{Fe^{2+}}$, C_{I^-} , C_{I_2} – рівноважні концентрації іонів Fe^{3+} , Fe^{2+} , I^- та молекул I_2 , відповідно.

Рівноважні концентрації речовин, що беруть участь у реакції, визначають через концентрації йоду, яку знаходять шляхом титрування йоду робочим розчином тіосульфату натрію:



Порядок проведення експерименту

Для титрування беруть 4 конічні колби об'ємом 100 мл. У кожену колбу наливають приблизно по 50 мл дистильованої води, ставлять колби з водою для охолодження в кристалізатор на лід на 3...5 хвилин.

Беруть дві колби об'ємом 100 мл кожна. У першу наливають (за допомогою бюретки) 50 мл 0,05 М розчину $FeCl_3$, у другу – 50 мл 0,05 М розчину KI .

Уміст першої колби (50 мл 0,05 М розчину $FeCl_3$) виливають у другу колбу, у якій знаходиться 50 мл 0,05 М розчину KI . Момент зливання розчинів фіксують за годинником та вважають початком реакції.

Через 5 хвилин з моменту зливання розчинів відбирають піпеткою 10 мл розчину, переносять пробу в охолоджену конічну колбу для титрування.

У холодному розведеному розчині реакція майже не відбувається, і тому ми можемо визначити концентрацію йоду.

Одразу після відбору проби йод, що виділився, титрують 0,02 н розчином тіосульфату натрію ($Na_2S_2O_3$) до блідо-жовтого забарвлення розчину.

Потім додають кілька крапель розчину крохмалю – виникає сине забарвлення розчину. Продовжують титрування розчином тіосульфату до обезбарвлення синього забарвлення.

Відбір проби піпеткою 10 мл повторюють кожні 5 хвилин і титрують кожен пробу тіосульфатом натрію. Однакова кількість мілілітрів розчину тіосульфату натрію, що пішла на титрування йоду у двох послідовно взятих пробах, вказує на те, що рівновага вже встановилася.

Отримані дані вносять до таблиці 4.1.

Вимірюють температуру в приміщенні лабораторії.

Таблиця 4.1 – Результати титрування

Номер проби	Час відбору проби, хв	Об'єм розчину $Na_2S_2O_3$, мл
1	5	
2	10	
3	15	
4	20	
5	25	

Порядок оформлення звіту

1 Під час підготовки до лабораторної роботи необхідно оформити заготовку звіту (див. дод. А). При відсутності заготовки звіту студент не допускається до виконання лабораторної роботи. Заготовка звіту оформлюється на окремих аркушах і повинна **обов'язково** містити назву роботи, мету роботи, стислий хід виконання експерименту і таблицю 4.1 (або таблицю А.4.1 додатка А), до якої будуть заноситися результати вимірювань.

2 Обчислити рівноважну молярну концентрацію йоду в розчині, що досліджується:

$$C_{I_2} = C_{Na_2S_2O_3} \frac{V_1}{2V_2}, \quad (4.13)$$

де $C_{Na_2S_2O_3}$ – концентрація розчину тіосульфату натрію;

V_1 – об'єм розчину тіосульфату натрію, що витрачено на титрування останньої проби, мл;

V_2 – об'єм проби, взятої для титрування, $V_2 = 10$ мл.

3 Обчислити рівноважну концентрацію Fe^{2+} згідно з рівнянням

$$C_{Fe^{2+}} = 2C_{I_2}. \quad (4.14)$$

4 Обчислити початкову концентрацію $FeCl_3$:

$$C_{FeCl_3} = C_0 \frac{V_{FeCl_3}}{V_{FeCl_3} + V_{KI}}, \quad (4.15)$$

де C_0 – концентрація початкового розчину $FeCl_3$;

V_{KI} , V_{FeCl_3} – об'єми розчинів KI та $FeCl_3$, відповідно, які взято для проведення реакції, мл.

5 Обчислити рівноважну концентрацію іонів Fe^{3+} за рівнянням

$$C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - 2C_{I_2}. \quad (4.16)$$

6 Обчислити початкову концентрацію KI за рівнянням

$$C_{KI} = C_0 \frac{V_{KI}}{V_{FeCl_3} + V_{KI}}, \quad (4.17)$$

де C_0 – концентрація початкового розчину KI .

7 Обчислити рівноважну концентрацію іонів I^- за формулою

$$C_{I^-} = C_{KI} - 2C_{I_2}. \quad (4.18)$$

8 Обчислити константу рівноваги реакції за рівнянням (4.12).

9 Обчислити зміну енергії Гельмгольца реакції за рівнянням (4.11).

10 Зробити висновки про напрямок перебігу реакції при стандартних умовах, навести отримане експериментальне значення константи рівноваги гомогенної реакції.

Контрольні питання

- 1 Який стан системи називається хімічною рівновагою?
- 2 Що є характерною ознакою хімічної рівноваги?
- 3 Що відображає константа рівноваги?
- 4 Вказати способи виразу константи рівноваги.
- 5 Сформулювати закон діючих мас.
- 6 Сформулювати принцип Ле Шательє.
- 7 Що можна передбачити за допомогою принципу Ле Шательє?
- 8 Як діє на рівновагу зміна концентрації?
- 9 Як діє на рівновагу зміна тиску?
- 10 Як діє на рівновагу зміна температури?
- 11 Від чого залежить константа рівноваги?
- 12 При якому значенні константи рівноваги вважається, що реакція відбувається практично до кінця?
- 13 Що відображає рівняння ізотерми хімічної реакції?
- 14 У якому випадку реакція відбувається в сторону утворення кінцевих речовин – коли $\Delta F < 0$, чи коли $\Delta F > 0$?
- 15 Навести рівняння ізотерми хімічної реакції в стандартних умовах.
- 16 Указати стандартні умови реакції.
- 17 Чому рівноважна концентрація іонів Fe^{2+} дорівнює подвійній рівноважній концентрації йоду?
- 18 Як визначають рівноважні концентрації речовин, що беруть участь у реакції відновлення іонів тривалентного заліза іонами йодиду?
- 19 Навіщо конічні колби з водою для титрування охолоджують?
- 20 На що вказує однаковий об'єм розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування у двох послідовно взятих пробах?

Лабораторна робота 5

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА РОЗПОДІЛУ ТРЕТЬОГО КОМПОНЕНТА МІЖ ДВОМА РІДИНАМИ

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з екстракцією.
- 2 Ознайомлення з методом очищення розплавів металів від сірки та фосфору шлаком.
- 3 Визначення коефіцієнта розподілу йоду між водою та чотирихлористим вуглецем.

Стислі теоретичні відомості

Якщо до системи, що складається з двох взаємно нерозчинних рідин, додати третій компонент, то він розподілиться в них у певному рівноважному співвідношенні. Наприклад, якщо до посудини, що містить водяний і хлороформний шари, додати йод, то він буде розчинятися у воді і хлороформі доти, поки не установиться динамічна рівновага між фазами.

При сталих температурі і тиску умовою встановлення рівноваги є рівність хімічних потенціалів третього (*i*-го) компонента в обох фазах:

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (5.1)$$

Якщо до рівняння (5.1) підставити вираження для хімічного потенціалу $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, то ми отримаємо рівняння

$$\mu_1^0 + RT \ln a_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2. \quad (5.2)$$

Тоді

$$\ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{\mu_2^0 - \mu_1^0}{RT}, \quad (5.3)$$

де a_1 і a_2 – активності третього компонента в першій і другій фазах.

Оскільки стандартні хімічні потенціали третього компонента μ_1^0 і μ_2^0 є сталими, то сталим є і відношення активностей третього компонента у цих двох фазах, тобто

$$\frac{a_1}{a_2} = D \quad (5.4)$$

Рівняння (5.4) є загальним вираженням *закону розподілу Нернста – Шилова*: за сталої температури відношення рівноважних активностей третього компонента у двох взаємно нерозчинних рідинах є величиною сталою, яка називається термодинамічною константою розподілу.

Термодинамічна константа розподілу *D* залежить від температури і природи всіх речовин, що утворюють рівноважну систему, але не залежить від кількості речовини, що розподіляється.

Закон розподілу виражається й іншими рівняннями. Наприклад:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{C_1 \gamma_1}{C_2 \gamma_2} = K_D \frac{\gamma_1}{\gamma_2}, \quad (5.5)$$

де γ_1, γ_2 – коефіцієнти активності третього компонента у відповідних фазах.

Згідно з рівнянням (5.5) відношення рівноважних концентрацій третього компонента у двох взаємно нерозчинних рідинах при постійній температурі називається *коефіцієнтом розподілу K_D* , тобто

$$K_D = \frac{C_1}{C_2}. \quad (5.6)$$

Коефіцієнт розподілу K_D на відміну від термодинамічної константи розподілу *D* залежить не тільки від температури і природи компонентів системи, але і від іонної сили розчину, тому що від останньої залежать коефіцієнти активності γ_1 та γ_2 .

Для розведених розчинів $C \rightarrow 0$, $\gamma_1 \rightarrow 1$, $\gamma_2 \rightarrow 1$, а $K_D \rightarrow D$.

В. Нернст і М. О. Шілов встановили, що закон розподілу, виражений рівняннями (5.4)...(5.6), можна застосовувати тільки в тих випадках, коли речовина, що розподіляється у кожній з рівноважних фаз, знаходиться в однаковому молекулярному стані.

При дисоціації чи асоціації речовини, що розподіляється, встановлюється складна рівновага між простими й асоційованими молекулами чи іонами в межах кожної фази. Для цих випадків *закон розподілу приблизно можна виразити рівнянням*

$$K_D = \frac{C_1(1-\alpha_1)}{C_2(1-\alpha_2)}, \quad (5.7)$$

де α_1 , α_2 – ступені дисоціації чи асоціації речовини, що розподіляється, у кожній з фаз, відповідно.

За допомогою рівнянь (5.5) і (5.7) експериментально можна визначати коефіцієнти активності, ступінь дисоціації чи асоціації речовини, що розподіляється.

Закон розподілу широко **використовується** для вирішення такої задачі, як добування розчиненої речовини з розчину за допомогою іншого розчинника. Цей процес зветься екстракцією, а розчинник, за допомогою якого здійснюється екстракція речовини, зветься екстрагентом.

Екстракцією називають процес витягу речовини, розчиненої в одному розчиннику, іншим розчинником (екстрагентом), що не змішується з першим і краще розчиняє речовину, що витягається.

Екстракція заснована на законі розподілу: витяг речовини тим повніше, чим більше коефіцієнт його розподілу відрізняється від одиниці.

Екстракція може бути:

- однократною – додавання екстрагента проводиться в один прийом,
- дрібною – додавання екстрагента проводиться порціями в декілька прийомів.

Після додавання екстрагента, перемішування і відстоювання проводять розподіл фаз і визначають масу речовини, що витягається, яким-небудь аналітичним чи фізико-хімічним методом. Для оцінювання ступеня витягу необхідно порівняти масу речовини, що витягається, з теоретично можливою.

Припустимо, що у розчині, об'єм якого V_1 м³, міститься m_0 кг речовини, що витягається однократно екстрагентом, об'єм якого V_2 м³. Після переходу в екстрагент маси m_2 речовини встановлюється рівновага з відповідними рівноважними концентраціями у двох рідких фазах:

$$C_1 = \frac{m_1}{V_1}; \quad C_2 = \frac{m_2}{V_2} = \frac{(m_0 - m_1)}{V_2}, \quad (5.8)$$

де m_1 – маса речовини, що залишилася не екстрагованою в результаті однократної екстракції.

Беручи коефіцієнти активності в обох фазах за одиницю, за законом розподілу (5.6) одержимо:

$$K_D = \frac{C_2}{C_1} = \frac{(m_0 - m_1)V_1}{m_1V_2}. \quad (5.9)$$

Тоді

$$m_1 = m_0 \frac{V_1}{K_D V_2 + V_1}. \quad (5.10)$$

Аналогічно одержують рівняння для дрібної екстракції:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_1}{K_D V_2 + V_1} \right)^n, \quad (5.11)$$

де m_n – маса неекстрагованої речовини після n екстракцій;

V_2 – об'єм кожної порції екстрагента;

n – кількість екстракцій.

За допомогою рівнянь (5.10) і (5.11) розраховують *теоретично можливу масу речовини*, що екстрагується, як $m_0 - m_1$ і $m_0 - m_n$.

Ступінь екстракції при однократній екстракції розраховують за рівнянням

$$\beta = \frac{m_e}{m_0 - m_1}, \quad (5.12)$$

при дрібній екстракції – за рівнянням

$$\beta = \frac{m'_e}{m_0 - m_n}, \quad (5.13)$$

де m_e і m'_e – експериментально знайдена маса екстрагованої речовини при однократній і багаторазовій (дрібній) екстракції, відповідно.

Екстракцію широко застосовують у металургії для очищення рідких металів (розплавів) від небажаних домішок: сірки, фосфору тощо. Рідкі чавуни та шлак, рідкі сталі та шлак являють собою рідини, що не змішуються, між якими розподіляються сірка, фосфор, кисень та інші домішки в певних масових співвідношеннях. Наприклад, співвідношення концентрації сірки між шлаком та рідким залізом при 1 600°C дорівнює 4, а співвідношення концентрації фосфору – 40.

Очищення розплавленого металу від сірки та фосфору відбувається таким чином: до рідкого металу вносять порцію шлаку, який не містить сірки та фосфору, перемішують шлак з металом. Домішки переходять з металу до шлаку, поки не встановиться рівноважне співвідношення між концентраціями домішок у шлаку та металі у відповідності до коефіцієнтів розподілу, при цьому зміст домішок у металі зменшується. Потім, після розшарування системи, шлак зливають. Знову додають до рідкого металу нову порцію шлаку, добре перемішують та зливають шлак. Обробку металу шлаком повторюють до такого вмісту домішок у металі, яке відповідає стандарту для цієї марки сплаву.

Порядок проведення експерименту

У чотири колби з притертими пробками наливають по 100 мл водного розчину йоду. До першої колби додають 1 мл, до другої – 2 мл, до третьої – 3 мл, до четвертої – 4 мл CCl_4 .

Колби з розчинами закорковують та збовтують протягом 10...15 хв. Після завершення збовтування колби ставлять на стіл та дають їм постояти 10...15 хв. до повного розшарування рідин.

Визначають початкову концентрацію йоду у водному розчині до екстракції. Для цього в конічну колбу об'ємом 100 мл (за допомогою піпетки) наливають 25 мл початкового розчину йоду. Бюретку заповнюють 0,01 н розчином тіосульфату натрію та титрують пробу, додаючи перед кінцем титрування (коли розчин стане світло-жовтого кольору) 1...2 краплини розчину крохмалю. Титрування припиняють, коли синій розчин стає безбарвним.

Дослід повторюють ще раз. Якщо результати титрування двох паралельних проб відрізняються не більше ніж на 0,1 мл, аналіз можна вважати закінченим. Якщо різниця результатів перевищує 0,1 мл, то титрування слід провести ще раз. Середній об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що пішов на титрування початкового розчину йоду, записують до таблиці 5.1.

Після розшарування вмісту колб, у яких проводився розподіл йоду, визначають рівноважні концентрації йоду у водяних шарах.

З кожної колби акуратно відбирають піпеткою по 25 мл водного розчину та переносять у конічні колби об'ємом 100 мл. Одержані проби титрують 0,01 н розчином тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутності крохмалю, повторюючи відбір проби та титрування 2...3 рази. Середній результат заносять до таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Коефіцієнт розподілу йоду між CCl_4 та водою

№	Об'єм, мл		$V(Na_2S_2O_3)$, мл		Коефіцієнт розподілу K_D
	V_{H_2O}	V_{CCl_4}	до розподілу, V_1	після розподілу, V_2	
1	100				
2	100				
3	100				
4	100				

Коефіцієнт розподілу йоду між CCl_4 та водою визначають за рівнянням

$$K_D = \frac{V_{H_2O}(V_1 - V_2)}{V_{CCl_4}V_2}, \quad (5.14)$$

де V_{H_2O} – об'єм води, у якому розчинили йод, мл;

V_{CCl_4} – об'єм CCl_4 , мл;

V_1 – об'єм розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування 25 мл початкового водного розчину йоду до екстракції, мл;

V_2 – об'єм розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування 25 мл водного розчину йоду після екстракції, мл.

Критерієм слушності закону розподілу в даному конкретному випадку є стала величина коефіцієнта розподілу для різних кількісних співвідношень об'ємів розчинників.

Порядок оформлення звіту

1. Під час підготовки до лабораторної роботи необхідно оформити заготовку звіту (див. дод. А). При відсутності заготовки звіту студент не допускається до виконання лабораторної роботи.

Заготовка звіту оформлюється на окремих аркушах і повинна **обов'язково** містити назву роботи, мету роботи, стислий хід виконання експерименту і таблицю 5.1 (або таблицю А.5.1 додатка А), до якої будуть заноситися результати вимірювань.

2 Заповнити таблицю 5.1 дослідними даними.

3 Обчислити коефіцієнт розподілу за рівнянням (5.14).

4 Обчислити середнє значення коефіцієнт розподілу.

5 Зробити висновки про отримані значення коефіцієнта розподілу йоду між CCl_4 та водою та слушності закону розподілу.

Контрольні питання

1. Що називається термодинамічною константою розподілу?
2. Від чого залежить термодинамічна константа розподілу?
3. Що називається екстракцією?
4. На якому законі заснована екстракція?
5. Сформулювати закон розподілу Нернста – Шилова.
6. Що показує коефіцієнт розподілу розчиненої речовини у двох рівноважних рідинах, які не змішуються?
7. Від яких факторів залежить коефіцієнт розподілу K_D ?
8. Як здійснюється екстракція?
9. Які види екстракції ви знаєте?
10. Для чого використовується екстракція?
11. Що таке ступінь екстракції?
12. Як здійснюється очищення рідких сплавів від домішок?
13. Як здійснюється титрування йоду розчином тіосульфату натрію?

Лабораторна робота 6

ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ ТА КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з головними поняттями електропровідності розчинів електролітів.
- 2 Визначення ступеня та константи дисоціації оцтової кислоти.

Стислі теоретичні відомості

Розрізняють *дві групи провідників електричного струму*:

- у провідниках *першого роду* електрична провідність обумовлена електронами (метали та їх сплави);
- провідники *другого роду* мають іонну електричну провідність (розчини і розплави електролітів).

Головну роль в електрохімії відіграють провідники другого роду.

Електролітами називають речовини, які в розчині або розплаві дисоціюють (розпадаються) на іони і обумовлюють електропровідність розчинів.

У розчині іони електролітів рухаються неупорядковано, з різними швидкостями. Під дією електричного поля виникає впорядкований рух іонів. *Катіони* (позитивні іони) рухаються до негативного електроду – аноду, а *аніони* (негативні іони) рухаються до позитивного електроду – катоду.

Швидкість впорядкованого руху іона збільшується при збільшенні напруженості електричного поля, однак одночасно збільшується електричний опір середовища. Тому через деякий час швидкість руху іонів стабілізується.

Оскільки швидкість руху іона залежить від градієнта потенціалу $\Delta U/l$, то порівняння швидкостей руху різних видів іонів здійснюють при градієнті потенціалу поля 1 В/м. Швидкість руху іонів у цих умовах називають абсолютною швидкістю.

Абсолютна швидкість руху іона v – це відстань (у метрах), що проходить іон за одну секунду при напруженості електростатичного поля 1 В/м. Добуток абсолютної швидкості іона на число Фарадея називається *рухливістю іона*:

$$\lambda = vF, \quad (6.1)$$

де λ – рухливість іона;

F – число Фарадея ($96,48 \times 10^3$ Кл/екв);

v – абсолютна швидкість іона.

Електропровідність G – це здатність речовин проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля. Вона являє собою величину, зворотну електричному опору R .

Електричний опір R розчину електроліту залежить від відстані між електродами та площі перерізу розчину, що знаходиться між електродами, а також від природи та концентрації електроліту:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (6.2)$$

де R – опір розчину електроліту, Ом;

l – відстань між електродами, м;

S – площа перерізу розчину, що знаходиться між електродами, м²;

ρ – питомий опір розчину електроліту, Ом·м.

Якщо $l = 1$ м, $S = 1$ м², то питомий опір $\rho = R$.

Питомий опір ρ – опір розчину, що знаходиться між двома електродами з поверхнею в 1 м², розташованими на відстані 1 м один від одного (тобто це електрична провідність 1 м³ розчину).

Величина, оборотна питомому опору, називається **питомою електропровідністю**:

$$\chi = 1/\rho. \quad (6.3)$$

Питома електрична провідність – це провідність стовпчика розчину, розташованого між електродами площею 1 м², що знаходяться на відстані 1 м один від одного, тобто це електрична провідність 1 м³ розчину.

Фізичний зміст питомої електричної провідності полягає в тому, що вона чисельно дорівнює струму I , що створюється іонами в 1 м³ розчину через площину в 1 м² при напрузі 1 В.

Питома електропровідність залежить від:

- природи електроліту,
- природи розчинника,
- температури,
- концентрації іонів у розчині.

Еквівалентною електропровідністю λ_v називається електропровідність такого об'єму розчину (в літрах), в якому міститься один еквівалент

електроліту. Таким чином, **еквівалентна електропровідність** ϵ добутком питомої електропровідності на такий об'єм електроліту, у якому міститься один еквівалент електроліту:

$$\lambda_v = \chi V = \frac{\chi}{C_n}, \quad (6.4)$$

де λ_v – еквівалентна електропровідність розчину електроліту;

V – розведення розчину електроліту, тобто об'єм розчину, у якому міститься один еквівалент електроліту;

C_n – нормальність розчину (нормальна концентрація), г·екв/л.

При даній концентрації розчину еквівалентна електропровідність залежить від ступеня дисоціації електроліту та рухливостей його іонів:

$$\lambda_v = \alpha_v(\lambda_a + \lambda_k), \quad (6.5)$$

де λ_v – еквівалентна електропровідність розчину електроліту при даному розведенні розчину, (См м²)/екв;

α_v – ступінь дисоціації електроліту при даному розведенні розчину;

λ_a та λ_k – рухливості аніона та катіона, відповідно.

Еквівалентна електропровідність, як і питома електропровідність, залежить від природи електроліту і природи розчинника, від температури, концентрації і ступеня дисоціації. Механізм впливу зазначених факторів на χ і λ_v однаковий.

Еквівалентна електропровідність сягає максимального значення в дуже розбавлених розчинах. У таких випадках вона називається **еквівалентною електропровідністю при нескінченному розбавленні** і дорівнює сумі рухливостей іонів електроліту:

$$\lambda_\infty = \lambda_a + \lambda_k. \quad (6.6)$$

Наприклад, еквівалентна електропровідність оцтової кислоти при нескінченному розбавленні дорівнює [10]

$$\lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 34,98 + 4,09 = 39,07 \text{ (См}\cdot\text{м}^2\text{)/кекв.} \quad (6.7)$$

Здатність слабого електроліту до дисоціації на іони характеризується **ступенем дисоціації** та **константою дисоціації**.

Ступінь електролітичної дисоціації (α) – це відношення кількості молекул n , що розпалися на іони, до загальної кількості молекул розчиненої речовини N , вона зростає при розбавленні розчину.

Ступінь електролітичної дисоціації можна визначити через електропровідність, якщо поділити рівняння (6.5) на рівняння (6.6):

$$\alpha_v = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}. \quad (6.8)$$

Дисоціація оцтової кислоти здійснюється за схемою



Константа дисоціації оцтової кислоти відображається рівнянням

$$K_d = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}. \quad (6.9)$$

Константа дисоціації не залежить від концентрації іонів та молекул слабого електроліту, вона **залежить** від природи електроліту, розчинника та температури.

Рівноважні концентрації іонів та молекул оцтової кислоти можна визначити за рівняннями:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \alpha_v C; \quad (6.10)$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C(1 - \alpha_v), \quad (6.11)$$

де C – загальна початкова концентрація оцтової кислоти в розчині.

Тоді константу дисоціації оцтової кислоти можна розрахувати за рівнянням

$$K_d = \frac{C\alpha_v^2}{1 - \alpha_v}. \quad (6.12)$$

При температурі 298 К константа дисоціації оцтової кислоти дорівнює $1,76 \times 10^{-5}$ [10].

Сталою посудини називається відношення відстані між електродами l до площі перерізу S розчину, що знаходиться між електродами:

$$K = \frac{l}{S} . \quad (6.13)$$

У цьому випадку рівняння (6.2) набуває вигляду

$$R = \rho K \quad (6.14)$$

або

$$R = \frac{K}{\chi} , \quad (6.15)$$

де R – опір розчину електроліту, Ом;

χ – питома електропровідність розчину електроліту, См/м.

Знаючи сталу посудини, після вимірювання опору розчину, що досліджується, з рівняння (6.15) можна обчислити питому електропровідність цього розчину:

$$\chi = \frac{K}{R} . \quad (6.16)$$

Порядок проведення експерименту

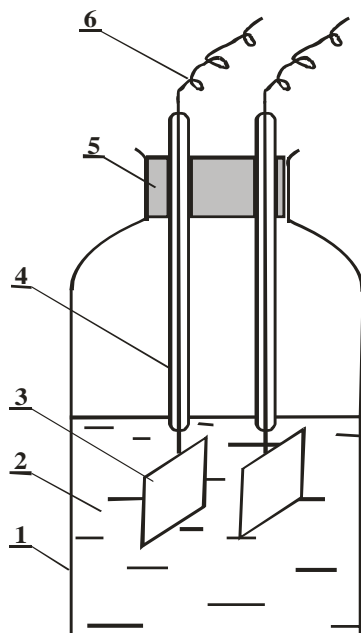
Посудину з електродами (рис. 6.1) промивають дистильованою водою, а потім промивають 0,1н розчином оцтової кислоти. У посудину наливають приблизно 50 мл 0,1н розчину оцтової кислоти (до позначки).

Електроди посудини з'єднують із приладом та вимірюють електропровідність розчину оцтової кислоти.

Розчин 0,1н оцтової кислоти виливають з посудини до склянки. Посудину з електродами промивають 0,2н розчином оцтової кислоти, потім наливають 0,2н розчин кислоти та вимірюють електропровідність розчину.

Аналогічно проводять вимірювання електропровідності 0,5н розчину оцтової кислоти.

Результати вимірювання заносять до таблиці 6.1.



1 – скляна посудина; 2 – розчин електроліту, що досліджується;
 3 – металеві електроди; 4 – скляні трубки; 5 – гумова пробка;
 6 – електричний дріт

Рисунок 6.1 – Посудина для вимірів електричного опору розчину електроліту

Таблиця 6.1 – Ступінь та константа дисоціації оцтової кислоти

C_n , г·екв/л	χ , См/м	λ_v , (См м ²)/кекв	α_v	K_d , г·екв/л
0,1				
0,2				
0,5				

Порядок оформлення звіту

1 Під час підготовки до лабораторної роботи необхідно оформити заготовку звіту (див. дод. А). При відсутності заготовки звіту студент не допускається до виконання лабораторної роботи.

Заготовка звіту оформлюється на окремих аркушах і повинна **обов'язково** містити назву роботи, мету роботи, схему лабораторної установки із зазначенням усіх її складових частин, стислий хід виконання експерименту і таблицю 6.1 (або таблицю А.6.1 додатка А), до якої будуть заноситися результати вимірювань.

2 Заповнити таблицю 6.1 дослідними даними електропровідності розчину електроліту.

3 Для кожного розчину оцтової кислоти обчислити еквівалентну електропровідність оцтової кислоти за рівнянням (6.4).

4 Визначити ступінь дисоціації оцтової кислоти для кожного розчину за рівнянням (6.8).

Еквівалентна електропровідність розчину CH_3COOH при нескінченному розбавленні $\lambda_{\infty} = 39,07$ (См м²)/кекв [10].

5 Визначити константу дисоціації оцтової кислоти за рівнянням (6.12).

6 Одержані дані внести до таблиці 6.1.

7 Зробити висновки: навести отримане експериментальне значення ступеня та константи дисоціації оцтової кислоти, порівняти його з теоретичним значенням і зробити висновки щодо достовірності отриманих результатів.

Контрольні питання

- 1 Надати визначення провідників електричного струму першого роду.
- 2 Надати визначення провідників електричного струму другого роду.
- 3 Які речовини називають електролітами?
- 4 Як рухаються іони під дією електричного поля?
- 5 Що називається абсолютною швидкістю іона?
- 6 Що таке рухливість іона?
- 7 Що характеризує електропровідність?
- 8 Від чого залежить опір розчину електроліту?
- 9 Що називається питомим опором розчину електроліту?
- 10 Чому дорівнює питома електропровідність розчину електроліту?
- 11 У чому полягає фізичний зміст питомої електричної провідності?
- 12 Що відображає еквівалентна електропровідність розчину електроліту?
- 13 Від чого залежить еквівалентна електропровідність?
- 14 За яких умов еквівалентна електропровідність сягає максимального значення?
- 15 Що називається ступенем дисоціації електроліту?
- 16 Що відображає константа дисоціації слабкого електроліту?
- 17 Від чого залежить константа дисоціації?
- 18 Що називається сталою посудини при вимірюванні опору розчину електроліту?
- 19 Як проводять вимірювання опору розчину електроліту?

Лабораторна робота 7

ВИЗНАЧЕННЯ РОЗЧИННОСТІ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення зі способами відображення концентрацій розчину.
- 2 Ознайомлення з методами визначення розчинності твердої речовини.
- 3 Визначення розчинності карбонату кальцію.

Стислі теоретичні відомості

Розчинами називають гомогенні термодинамічно стійкі системи, які складаються з двох і більшої кількості компонентів, склад яких може змінюватися в межах, припустимих розчинністю. Розрізняють газоподібні, рідкі і тверді розчини.

Газоподібні розчини – це суміші газів. **Рідкі** розчини – це суміші рідин чи розчини твердих речовин і газів у рідинах. **Тверді** розчини являють собою тверді фази, які утворюються при охолодженні рідких розплавів.

Розчинником прийнято вважати ту речовину, що міститься в розчині в більшої кількості. Параметри розчинника зазвичай позначають індексом **A**, а розчинених речовин – **B**, **C** і т.д.

Важливою характеристикою розчину є його склад і концентрація компонентів. Існують такі способи вираження концентрації розчинів.

Масова частка ω_i – відношення маси компонента, що міститься в системі, до загальної маси розчину (безрозмірна величина):

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i} . \quad (7.1)$$

Сума масових часток всіх компонентів розчину дорівнює одиниці, тобто $\sum \omega_i = 1$;

Масовий відсоток $\% \omega_i$ – відсоткове відношення маси компонента, що міститься в системі, до загальної маси розчину:

$$\% \omega_i = 100 \frac{m_i}{\sum m_i} . \quad (7.2)$$

Мольна частка x_i – відношення кількості речовини компонента, що міститься в даній системі, до загального числа молів системи (безрозмірна величина)

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (7.3)$$

Сума мольних часток компонентів розчину дорівнює одиниці $\sum x_i = 1$.

Мольний відсоток $\%x_i$ – відсоткове відношення кількості молів даного компонента до загальної кількості молів усіх компонентів системи:

$$\%x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100 \quad (7.4)$$

Об'ємна частка φ_i – відношення об'єму даного компонента до загального об'єму системи (безрозмірна величина):

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V} \quad (7.5)$$

Молярна концентрація (або молярність) C – відношення кількості молів розчиненої речовини \mathbf{B} до загального об'єму розчину (у молях на літр):

$$C_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V}, \quad (7.6)$$

де n_B – кількість молів розчиненої речовини;

m_B – маса розчиненої речовини, г;

M_B – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

V – об'єм розчину, л.

Наприклад, якщо говорять, що розчин дволярний, то під цим розуміють розчин, який містить 2 моля розчиненої речовини в одному літрі розчину. Зазвичай молярність позначають скорочено: позначення $2M H_2SO_4$ означає дволярний розчин сірчаної кислоти, тобто $C(H_2SO_4) = 2$ моль/л.

Молярна концентрація (або молярність) C_m – кількість молів даного компонента в 1 кг (1 000 г) розчинника (розмірність – моль/кг):

$$C_m = \frac{1000 n_B}{m_A} = \frac{1000 m_B}{M_B m_A}, \quad (7.7)$$

де n_B – кількість молів розчиненої речовини;

m_B – маса розчиненої речовини, г;

M_B – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

m_A – маса розчинника, г.

Нормальна концентрація (нормальність) C_n – відношення кількості еквівалентів розчиненої речовини B до об'єму розчину (розмірність – екв./л):

$$C_n = \frac{n_{\text{екв}}}{V} = \frac{m_B}{E_B V}, \quad (7.8)$$

де $n_{\text{екв}}$ – кількість еквівалентів розчиненої речовини;

m_B – маса розчиненої речовини, г;

E_B – еквівалентна маса розчиненої речовини, г/екв.;

V – об'єм розчину, л.

Зазвичай використовується скорочене позначення цієї концентрації. Наприклад, позначення **0,5н КОН** означає, що один літр розчину містить 0,5 еквівалентів розчиненої речовини, тобто $C_n(\text{КОН}) = 0,5 \text{ екв./л}$. Найчастіше ця концентрація використовується в аналітичній хімії, особливо в об'ємному аналізі.

Еквівалентна маса речовини – це маса хімічного еквівалента даної речовини, яка дорівнює добутку фактора еквівалентності $f_{\text{екв}}$ на мольну масу M речовини.

Фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}$ – це число, що позначає, яка частка мольної маси речовини B еквівалентна одному іону водню в даній кислотно-основній реакції чи одному електрону в даній окислювально-відновній реакції. Його розраховують на підставі стехіометрії даної реакції.

Важливою характеристикою розчину є його **густина** або питома маса – це маса одного мілілітру розчину в грамах або маса одного літру розчину в кілограмах. Вона залежить від природи і концентрації розчиненої речовини, а також від температури. Так, наприклад, при 20 °С густини 10 та 20 % водних розчинів хлориду натрію дорівнює відповідно 1,0707 та 1,1478 г/мл [10]. Вимірювання густини розчину проводять **ареометрами**. Знаючи густину розчину, за довідниковими даними [6–11] можна знайти концентрацію розчиненої речовини.

Процес розчинення твердої речовини в рідині є фізико-хімічним процесом, при якому молекули розчинника притягуються до молекул поверхневого шару твердої речовини, утворюючи нестійкі хімічні сполуки, які називаються сольватами. Якщо розчинником є вода, ці сполуки називають гідратами, а процес їх утворення – гідратацією.

Сольватовані або гідратовані частинки речовини, що розчиняється, переходять до розчину завдяки кінетичній енергії молекул розчинника та в результаті дифузії розподіляються по всьому об'єму розчину. З поверхні твердої речовини розчинником знімається новий шар молекул, які, у свою чергу, також розподіляються по всьому об'єму розчину – відбувається процес розчинення.

Швидкість розчинення залежить від природи речовини, що розчиняється, природи розчинника, температури, величини поверхні розподілу між твердою речовиною та розчинником та швидкості дифузії. Подрібнення речовини, що розчиняється, збільшує її загальну поверхню, а перемішування значно прискорює дифузію. Збільшення температури на кожні 10°C збільшує швидкість розчинення твердої речовини в 2...3 рази. Тому звичайно проводять розчинення твердої подрібненої речовини, перемішуючи розчин, нагрітий до 60...70 °C.

З появою в розчині частинок речовини, що розчиняється, починається процес, зворотний розчиненню, – виділення частинок з розчину. Частинки, що знаходяться в безперервному русі, при зіткненнях з поверхнею твердої речовини, притягуються до неї, утворюючи новий шар. Швидкість цього зворотного процесу залежить від концентрації розчиненої речовини. З розчиненням речовини її концентрація збільшується, що призводить до збільшення швидкості процесу. Через деякий час встановлюється такий стан системи, коли швидкість розчинення речовини дорівнює швидкості виділення цієї речовини з розчину, тобто встановлюється рівновага в системі «надлишок речовини, що розчиняється, – насичений розчин».

Розчин, що знаходиться в рівновазі з надлишком розчиненої речовини, називається **насиченим**. У такому розчині вже не може більше розчинятися речовина, тому концентрація насиченого розчину кількісно відображає **розчинність** речовини при даних умовах.

Розчинність залежить від природи речовини, розчинника та температури і може змінюватися в досить широких межах (від кількох тисячних граму до сотень грамів речовини, яка може розчинитися в 100 г рідини), наприклад, при 25 °C в 100 г води може розчинитися $2,42 \times 10^{-4}$ г **BaSO₄**, 36 г **NaCl** або 281 г **NH₄CNS** [9].

Розчинність P можна виразити кількісно через концентрацію насиченого розчину. Зазвичай розчинність речовини наводять у грамах на 100 г води. Тобто **розчинність показує** максимальну кількість грам речовини, що може розчинитися у 100 г води за даних умов.

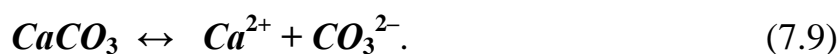
У таблиці 7.1 наведено розчинність P карбонату кальцію CaCO_3 при різних температурах. Слід зазначити, що розчинність карбонату кальцію у воді залежить від низки факторів, але, головним чином, від наявності розчиненого вуглекислого газу. Так, наприклад, розчинність P карбонату кальцію CaCO_3 у 100 г води, яка повністю очищена від CO_2 , при 25 °С становить 1,4 мг, але у присутності CO_2 вона збільшується до 4 разів [10]. Тому у довідниках наводяться різні значення розчинності карбонату кальцію залежно від умов її визначення (див. табл. 7.1).

Таблиця 7.1 – Розчинність P , добуток розчинності DP і питома електропровідність χ розчину карбонату кальцію CaCO_3

Параметр	Значення параметра при температурі, °С					
	0	10	15	20	25	30
P^1 , г/100 г води	0,0081	0,0070	–	0,0065	–	0,0052
P^2 , г/100 г води	–	–	0,0010	0,0011	0,0014	–
DP	–	–	$9,9 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-8}$	–	–
χ , См/м	–	–	$28,84 \times 10^4$		–	–

Примітка. P^1 наведено на основі даних [9], P^2 , DP і χ – на основі даних [10].

У насиченому розчині карбонату кальцію встановлюється рівновага між твердою фазою CaCO_3 і іонами Ca^{2+} та CO_3^{2-} :



Важливою характеристикою цієї рівноваги являється добуток розчинності DP . **Добуток розчинності DP** – це добуток рівноважних концентрацій (активностей) іонів у насиченому розчині малорозчинного сильного електроліту. Це стала величина, яка є константою рівноваги гетерогенної хімічної реакції розчинення (або осадження) малорозчинного електроліту у певному розчиннику і яка характеризує розчинність речовини. Чим меншим є значення DP , тим меншою є розчинність. DP не залежить від загальних концентрацій іонів електроліту у розчині, а залежить лише від температури та природи розчиненої речовини і розчинника.

Добуток розчинності карбонату кальцію дорівнює

$$DP_{CaCO_3} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}, \quad (7.10)$$

де $a_{Ca^{2+}}$ та $a_{CO_3^{2-}}$ – активності іонів Ca^{2+} та CO_3^{2-} .

Активність – це активна (діюча) концентрація іонів в розчині, завдяки якій дані іони беруть участь у процесах. Підстановка активності замість концентрації в термодинамічні рівняння для ідеальних розчинів робить ці рівняння придатними для кількісного опису реальних розчинів. Тобто активність замінює собою концентрацію при опису властивостей реальних розчинів, у тому числі для розчинів електролітів. Вона має розмірності та властивості концентрації.

Активність залежить від природи та концентрації іонів, природи розчинника, природи та концентрації супутніх (сторонніх) іонів та температури. Залежність активності іонів від концентрації відображається рівнянням

$$a = \gamma C_m, \quad (7.11)$$

де γ – коефіцієнт активності іона;

C_m – молярність іона, моль/л.

Коефіцієнт активності відображає вплив супутніх компонентів розчину на стан даної речовини, **залежить від** природи та концентрації усіх іонів у розчині та від температури. У дуже розбавлених розчинах коефіцієнт активності іона дорівнює одиниці.

Насичений розчин карбонату кальцію є дуже розбавленим розчином, тому можна вважати, що коефіцієнт активності іонів Ca^{2+} та CO_3^{2-} дорівнює одиниці, тобто активність цих іонів дорівнює їх молярності (молярній концентрації).

При розчиненні з кожної молекули карбонату кальцію утворюється один іон Ca^{2+} та один іон CO_3^{2-} , тому

$$C_{m(Ca^{2+})} = C_{m(CO_3^{2-})} = C_m. \quad (7.12)$$

Тоді для карбонату кальцію рівняння (7.10) набуває вигляду

$$DP_{CaCO_3} = C_m^2, \quad (7.13)$$

де C_m – молярність розчину $CaCO_3$, моль/кг.

Для дуже розбавлених розчинів молярність розчину практично дорівнює молярності, тобто $C_m = C$, тому рівняння (7.13) можна записати у вигляді

$$DP_{CaCO_3} = C^2, \quad (7.14)$$

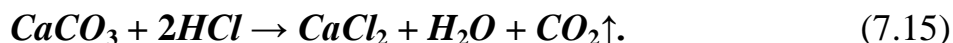
де C – молярність (молярна концентрація) насиченого розчину карбонату кальцію, моль/л.

Таким чином, розчинність і добуток розчинності карбонату кальцію можна визначити, виходячи з концентрацій іонів Ca^{2+} та CO_3^{2-} у насиченому розчині.

Концентрації іонів Ca^{2+} та CO_3^{2-} у насиченому розчині $CaCO_3$ можна визначити методом титрування або шляхом визначення електропровідності насиченого розчину.

Серед титрометричних методів найбільш придатними для визначення концентрації $CaCO_3$ у розчину є метод прямого титрування стандартним розчином сильної кислоти або комплексометричне титрування з використанням трилона Б [3].

При титруванні насиченого розчину $CaCO_3$ стандартним розчином HCl перебігає реакція:



Якщо відомі нормальність C_n і об'єм V розчину HCl , який витрачено на титрування відомого об'єму розчину $CaCO_3$, який досліджується, то нормальність розчину $CaCO_3$ можна обчислити зі співвідношення

$$C_{нх} V_x = C_{нт} V_T, \quad (7.16)$$

де $C_{нх}$ – нормальність розчину, що досліджується;

V_x – об'єм розчину, що досліджується;

$C_{нт}$ – нормальність титранту;

V_T – об'єм титранту, який витрачено на титрування.

Тоді нормальність розчину $CaCO_3$ можна розрахувати за рівнянням

$$C_{\text{н}}(\text{CaCO}_3) = \frac{C_{\text{н}}(\text{HCl}) V(\text{HCl})}{V(\text{CaCO}_3)} \quad (7.17)$$

Фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}$ карбонату кальцію дорівнює $\frac{1}{2}$, тому його молярну концентрацію можна визначити за рівнянням

$$C(\text{CaCO}_3) = 2C_{\text{н}}(\text{CaCO}_3). \quad (7.18)$$

Метод визначення концентрації CaCO_3 комплексометричним титруванням з використанням трилона Б засновано на утворенні міцної, добре розчинної у воді комплексної сполуки іонів кальцію з трилоном Б у досить лужному середовищі (при $\text{pH} > 12$). Перед титрування до розчину CaCO_3 додають декілька крапель розчину лугу (для утворення лужного середовища) і декілька кристалів мурексиду, який утворює з іонами Ca^{2+} сполуку, забарвлену в рожевий колір. При титруванні додають стандартний розчин трилону Б до переходу забарвлення у фіолетове. Концентрацію іонів Ca^{2+} розраховують з рівняння (7.16).

Концентрацію CaCO_3 у насиченому розчині можна також знайти через визначення електропровідності цього розчину.

Електропровідність G – це здатність речовин проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля. Вона являє собою величину, зворотну електричному опору R :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho l} = \chi \frac{S}{l}, \quad (7.19)$$

де ρ – питомий опір, Ом·м;

χ – питома електропровідність, $1/(\text{Ом}\cdot\text{м})$ або См/м;

S – площа перерізу провідника, м^2 ;

l – довжина провідника, м.

Питомий опір – це опір провідника, який має довжину 1 м і площу перерізу 1 м^2 .

Питома електропровідність χ – це електрична провідність стовпчика розчину, що знаходиться між електродами, які мають площу поверхні 1 м^2 і розташовані на відстані 1 м один від одного, тобто це електрична провідність 1 м^3 розчину. Питому електропровідність можна розрахувати

за рівнянням

$$\chi = 1/\rho. \quad (7.20)$$

Фізичний зміст питомої електричної провідності полягає в тому, що вона чисельно дорівнює струму I , який створюється іонами в 1 м^3 розчину через площину в 1 м^2 при напрузі 1 В .

Питома електропровідність залежить від

- природи електроліту;
- природи розчинника;
- температури;
- концентрації іонів у розчині.

Вплив природи електроліту на питому електропровідність обумовлено різною швидкістю руху іонів і ступенем дисоціації:

$$\chi = C_{\text{н}} \alpha (\lambda_{\text{к}} + \lambda_{\text{а}}), \quad (7.21)$$

де α – ступінь дисоціації електроліту;

$\lambda_{\text{к}}$, $\lambda_{\text{а}}$ – швидкості руху катіона та аніона, відповідно.

Електропровідність розчину характеризують не тільки питомою електропровідністю, але й еквівалентною, яку відносять до одного еквівалента.

Еквівалентна електропровідність $\lambda_{\text{в}}$ являє собою електричну провідність розчину, розміщеного між однаковими електродами, розташованими на відстані 1 м ; при цьому площа електродів повинна бути такою, щоб в об'ємі розчину між ними знаходився один еквівалент речовини. Еквівалентна електропровідність має розмірність – $\text{См м}^2/\text{екв}$.

Між питомою і еквівалентною електропровідностями існує певний зв'язок. Якщо між електродами знаходиться V л розчину, що містить один еквівалент розчиненої речовини, тоді

$$\lambda_{\text{в}} = \chi V = \frac{\chi}{C_{\text{н}}}, \quad (7.22)$$

де $C_{\text{н}}$ – нормальна концентрація, моль/л,

V – розведення, яке дорівнює $V = 1/C_{\text{н}}$, л/моль.

Тобто **розведення** V – це об'єм розчину, що містить один еквівалент розчиненої речовини.

Після підстановки (7.22) до (7.21) отримаємо рівняння

$$\lambda_v = \alpha (\lambda_k + \lambda_a). \quad (7.23)$$

Еквівалентна електропровідність, як і питома електропровідність, *залежить від*:

- природи електроліту і природи розчинника;
- температури;
- концентрації електроліту;
- ступеня дисоціації електроліту.

При зменшенні концентрації еквівалентна електропровідність збільшується, особливо в нескінченно розбавлених розчинах, і прагне до граничного значення λ_∞ .

Гранична еквівалентна електрична провідність λ_∞ – це електропровідність гіпотетичного нескінченно розведеного розчину, що характеризується повною дисоціацією електроліту і відсутністю сил електростатичної взаємодії між іонами.

Згідно з формулою (7.23) еквівалентна електропровідність нескінченно розведеного розчину (якщо взяти $\alpha = 1$) виражається рівнянням

$$\lambda_\infty = \lambda_K + \lambda_A. \quad (7.24)$$

Таким чином, концентрацію Ca^{2+} та CO_3^{2-} в насиченому розчині $CaCO_3$ можна обчислити через електропровідність насиченого розчину $CaCO_3$ з рівняння (7.22), тобто

$$C_n = \frac{\chi}{\lambda_{нас}}, \quad (7.25)$$

де χ – питома електропровідність насиченого розчину карбонату кальцію, яка оборотна питомому опору цього розчину;

$\lambda_{нас}$ – еквівалентна електропровідність насиченого розчину карбонату кальцію.

Якщо розчинність карбонату кальцію дуже мала, то еквівалентну електропровідність насиченого розчину карбонату кальцію можна вважати такою, що дорівнює еквівалентній електропровідності нескінченно розбавленого розчину (тобто $\lambda_{нас} = \lambda_\infty$), яку можна обчислити за рівнянням

$$\lambda_{\text{нас}} = \lambda_{\text{Ca}^{2+}} + \lambda_{\text{CO}_3^{2-}}, \quad (7.26)$$

де $\lambda_{\text{Ca}^{2+}}$ та $\lambda_{\text{CO}_3^{2-}}$ – граничні еквівалентні електропровідності іонів Ca^{2+} та CO_3^{2-} , які наводяться у довідниках: згідно з даними [10] при температурі 25°C (298 К) $\lambda_{\infty}(\text{Ca}^{2+}) = 59,5$ См·см²/екв, $\lambda_{\infty}(\text{CO}_3^{2-}) = 69,3$ См·см²/екв.

Таким чином, для насиченого розчину CaCO_3 еквівалентна електропровідність дорівнює

$$\lambda_{\text{нас}}(\text{CaCO}_3) = 59,5 + 69,3 = 128,8 \text{ (См·см}^2\text{/екв)}. \quad (7.27)$$

Після визначення концентрації насиченого розчину CaCO_3 можна розрахувати розчинність карбонату кальцію за рівнянням

$$P = \frac{MC_m}{10}, \quad (7.28)$$

де P – розчинність, г/100 г води;

M – молярна маса CaCO_3 ;

C – молярність (молярна концентрація) насиченого розчину CaCO_3 .

Добуток розчинності визначається за рівнянням (7.14).

Порядок проведення експерименту

Відміряють приблизно 200 мл дистильованої води за допомогою мірного циліндра, переносять її до конічної колби об'ємом 250 мл. На технічних вагах зважують 5 г очищеного карбонату кальцію CaCO_3 . Наважку переносять до конічної колби з водою. Колбу закорковують пробкою та проводять безперервне збовтування протягом 5...10 хв.

Розчину дають відстоятися протягом кількох хвилин. Освітлений розчин зливають (декантують). Частина його використовують для визначення концентрації методом титрування, а частину – для вимірювання електропровідності.

Бюретку промивають 0,01н розчином соляної кислоти, заповнюють бюретку тим самим розчином соляної кислоти до нульової позначки.

Піпеткою місткістю 10 мл беруть порцію насиченого розчину карбонату кальцію, виливають його до колби об'ємом 100 мл і проводять його титрування 0,01н розчином соляної кислоти у присутності метилоранжу до переходу жовтого забарвлення у блідно-рожеве. Наприкінці титрування

соляну кислоту додають крапля за краплею при безперервному розмішуванні вмісту колби.

Піпеткою місткістю 10 мл беруть нову порцію насиченого розчину гідрокарбонату натрію, проводять повторне титрування. Дані цього титрування також вносять до таблиці 7.2.

Різниця між об'ємами 0,01н розчину соляної кислоти, що витрачено на перше та друге титрування, не повинна перебільшувати 0,1 мл. Якщо різниця перебільшує 0,1 мл, то титрують третю порцію розчину.

Таблиця 7.2 – Експериментальні дані про визначення розчинності карбонату кальцію

№	V_{HCl} , мл	C_n^1 , г·екв/л	χ , см/м	C_n^2 , г·екв/л	P , г/100г
1					$P^1 =$ $P^2 =$
2					
3					

Залишок насиченого розчину карбонату кальцію (не менше ніж 50 мл) переносять до електролітичної посудини і вимірюють електропровідність насиченого розчину. Дослід проводять декілька разів.

Порядок оформлення звіту

1 Під час підготовки до лабораторної роботи необхідно оформити заготовку звіту (див. дод. А). При відсутності заготовки звіту студент не допускається до виконання лабораторної роботи.

Заготовка звіту оформлюється на окремих аркушах і повинна **обов'язково** містити назву роботи, мету роботи, схему лабораторної установки із зазначенням усіх її складових частин, стислий хід виконання експерименту і таблицю 7.2 (або таблицю А.7.1 додатка А), до якої будуть заноситися результати вимірювань.

2 Заповнити таблицю 7.2 дослідними даними V_{HCl} , мл.

3 Обчислити нормальність насиченого розчину карбонату кальцію C_n^1 за рівнянням (7.17) за результатами титрування.

4 Обчислити молярність насиченого розчину карбонату кальцію C^1 за рівнянням (7.18).

5 Обчислити розчинність P^1 карбонату кальцію за рівнянням (7.28) з урахуванням того, що для дуже розбавлених розчинів молярність розчину практично дорівнює молярності, тобто $C_m = C$.

6 Обчислити добуток розчинності DP^1 карбонату кальцію за рівнянням (7.14).

7 Заповнити таблицю 7.2 дослідними даними χ , См/м.

8 Обчислити нормальну концентрацію насиченого розчину карбонату кальцію C_n^2 за рівнянням (7.25) з урахуванням рівняння (7.27).

9 Обчислити молярність насиченого розчину карбонату кальцію C^2 за рівнянням (7.18).

10 Обчислити розчинність карбонату кальцію P^2 за рівнянням (7.28) з урахуванням того, що для дуже розбавлених розчинів молярність розчину практично дорівнює молярності, тобто $C_m = C$.

11 Обчислити добуток розчинності карбонату кальцію DP^2 за рівнянням (7.14).

12 Результати розрахунків записати до таблиці 7.2.

13 Порівняти отримані значення розчинності карбонату кальцію P^1 та P^2 , визначені різними способами, між собою і з довідниковими даними (див. табл. 7.1).

14 Зробити висновки. Навести отримані значення розчинності карбонату кальцію і вказати більш прийнятний метод для її визначення.

Контрольні питання

1. Які явища мають місце під час розчинення твердої речовини у воді?
2. Від яких факторів залежить швидкість розчинення твердої речовини?
3. Що називається розчином?
4. Дайте визначення концентрації – масова частка.
5. Дайте визначення концентрації – масовий відсоток.
6. Дайте визначення концентрації – мольна частка.
7. Дайте визначення концентрації – мольний відсоток.
8. Дайте визначення концентрації – молярність.
9. Дайте визначення концентрації – молярність.
10. Дайте визначення концентрації – нормальність.
11. Що таке еквівалентна маса речовини?
12. Що означає фактор еквівалентності?
13. Який розчин зветься насиченим?
14. Який розчин зветься пересиченим?
15. Що таке розчинність та чим вона вимірюється?
16. Від чого залежить розчинність речовини?
17. Як фіксується кінець титрування?

18. Що таке добуток розчинності?
19. Що таке активність і від чого вона залежить?
20. Що таке коефіцієнт активності і від чого він залежить?
21. Що таке електропровідність?
22. Що таке питомий опір?
23. Що таке питома електропровідність?
24. Від чого залежить питома електропровідність?
25. Наведіть фізичний зміст питомої електричної провідності.
26. Що таке еквівалентна електропровідність?
27. Від чого залежить еквівалентна електропровідність?
28. Що таке розведення?
29. Що таке гранична еквівалентна електрична провідність?

Лабораторна робота 8

ВИЗНАЧЕННЯ ПОТЕНЦІАЛУ ЕЛЕКТРОДА ТА ЕРС ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з будовою та роботою електродів.
- 2 Ознайомлення з методами вимірювання електрорушійної сили гальванічного елемента.
- 3 Ознайомлення з будовою та роботою гальванічного елемента.
- 4 Вимірювання електрорушійної сили елемента Даніеля – Якобі.
- 5 Вимірювання потенціалу мідного та цинкового електродів.

Стислі теоретичні відомості

Якщо занурити метал у воду або в розчин солі металу, то на поверхні розподілу метал – розчин відбувається перехід електричних зарядів з однієї фази в іншу, в результаті чого на поверхні однієї фази накопичуються негативні заряди, на поверхні іншої – позитивні, а на межі розподілу фаз створюється *подвійний електричний шар* (рис. 8.1), якому відповідає певний стрибок потенціалу.

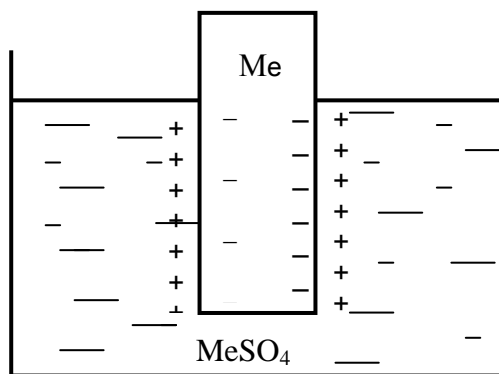


Рисунок 8.1 – Подвійний електричний шар біля поверхні металу, зануреного в розчин своєї солі

Стрибок потенціалу на межі метал – розчин є важливою характеристикою активності металу, його називають *електродним потенціалом ϕ* , а електронопровідну фазу (метал або напівпровідник), контактуючу з іонним провідником (електролітом), називають *електродом*.

Таким чином, *електродний потенціал ϕ* – це різниця потенціалів між металом і розчином, у який цей метал занурено. Виміряти цю величину неможливо, але можна виміряти різницю потенціалів. Для цього вимірюють

електрорушійну силу EPC гальванічного елемента, який складають з даного електрода і стандартного електрода порівняння.

EPC – це скалярна фізична величина, яка у замкнутому провідному контурі дорівнює роботі сторонніх сил неелектричного походження, що витрачається на переміщення одиничного позитивного заряду уздовж усього контуру. *Електрорушійну силу EPC* гальванічного елемента, яку позначають *E*, можна визначити через *різницю потенціалів* $\varphi_1 - \varphi_2$ двох електродів:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2. \quad (8.1)$$

У якості стандартного електрода порівняння прийняли *стандартний водневий електрод (СВЕ)*, потенціал якого умовно взяли за нуль.

СВЕ складається з платинової губчастої пластинки, яку занурено у розчин сірчаної кислоти з активністю іонів водню, яка дорівнює одиниці (рис. 8.2). Платинова пластинка знаходиться під струмом газоподібного водню, який подається під тиском 101 325 Па при сталій стандартній температурі 298 К.

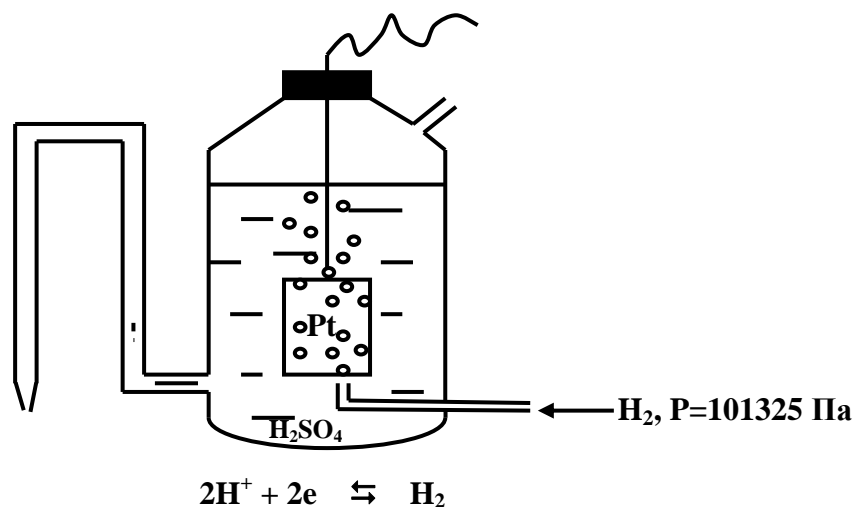


Рисунок 8.2 – Будова стандартного водневого електрода (СВЕ)

На стандартному водневому електроді перебігає реакція $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$. При цьому беруть, що $\varphi_{298(2\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 = 0$.

За *стандартний потенціал електрода* φ^0 беруть потенціал електрода з активністю іонів, яка дорівнює одиниці, виміряній при стандартних умовах відносно стандартного водневого електрода (СВЕ). Стандартний потенціал φ^0 залежить від природи електрода і характеризує його електрохімічну активність. Стандартний потенціал металу кількісно

відображає здатність атома металу віддавати електрони (бути відновником), тобто його хімічну активність: чим більш негативне значення стандартного потенціалу, тим активніше метал, тим більше у нього відновних властивостей.

Для даного розчинника і даної температури величина стандартного потенціалу є сталою. Стандартний потенціал електрода може бути як негативний стосовно *СВЕ*, так і позитивний. Розташовані у певному порядку стандартні потенціали металів утворюють *ряд напруг (водневу шкалу)*. Значення стандартних потенціалів деяких електродів за водневою шкалою наведено у додатку Г.

Електродний потенціал φ залежить від природи металу і електроліту, активності іонів металу, температури.

Залежність електродного потенціалу металу від температури і активності іонів у розчині можна визначити за **рівнянням Нернста**

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (8.2)$$

де φ^0 – нормальний (стандартний) потенціал металу, В;

R – універсальна газова стала $R = 8,314$ Дж/(моль К);

T – абсолютна температура, К;

F – число Фарадея $F = 96,485$ кКл/моль;

n – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі;

a – активність іонів металу, моль/л.

Електроди класифікують за типом електродної реакції, що перебігає на їх поверхні. Розрізняють електроди першого і другого родів.

Електроди першого роду – це металеві чи неметалеві пластини, занурені у розчин однойменних іонів. До електродів I роду відносяться металеві і газові електроди.

Металеві електроди складаються з металу, зануреного в розчин, що містить його іони. Для них потенціалвизначальними іонами є катіони. На їх поверхні здійснюється оборотний процес $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + ne^-$, тому вони оборотні щодо катіонів. **Потенціал електродів I роду залежить від концентрації потенціалвизначальних іонів**, і його можна розрахувати за рівнянням Нернста

$$\varphi_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me})} = \varphi^0_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me})} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}. \quad (8.3)$$

При цьому береться, що активність твердої фази при даній температурі дорівнює одиниці.

Газові електроди складаються з інертного металу (звичайно платини), яка має контакт одночасно з газом і розчином, що містить іони цієї газоподібної речовини. Наприклад, водневий електрод. Газові електроди можуть бути оборотні щодо катіону чи аніону.

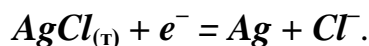
Електроди другого роду складаються з металу, покритого шаром важкорозчинної солі цього ж металу і зануреного у розчин легкокорозчинного електроліту, що містить ті самі аніони, що і важкорозчинна сполука. Для них потенціалвизначальними іонами є аніони, а на їх поверхні здійснюється процес $MeA + ne^- \rightarrow Me + A^{n-}$. Електроди другого роду являються оборотними відносно аніона. Їх потенціал залежить від концентрації аніонів легкокорозчинної солі і його можна розрахувати за рівнянням Нернста

$$\varphi_{(A^{n-}/MeA,Me)} = \varphi^o_{(A^{n-}/MeA,Me)} + \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{n-}}. \quad (8.4)$$

Електроди другого роду широко застосовуються в електрохімічних вимірюваннях у якості *еталонних електродів (електродів порівняння)*, тому що їх потенціал стійкий у часі і добре відтворюється, якщо концентрацію аніону підтримувати постійною, тобто використовувати *насичений розчин легкокорозчинної солі*.

Найчастіше в якості електродів порівняння використовують хлорсрібний і каломельний електроди.

Хлорсрібний електрод $Ag, AgCl|Cl^-$ являє собою срібний дріт, покритий твердим $AgCl$, який занурено до насиченого розчину KCl (рис. 8.3). Потенціалвизначальними іонами являються іони хлору, а електродний процес може бути поданий рівнянням

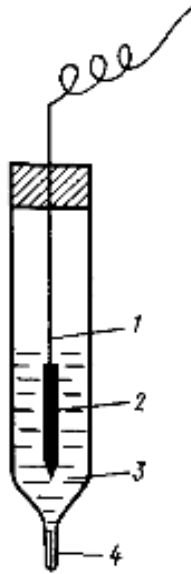


При використанні насиченого розчину KCl потенціал хлорсрібного електрода при 298 К становить 0,22234 В.

В області температур 0...95 °С залежність потенціалу хлорсрібного електрода від температури визначається рівнянням

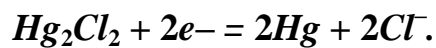
$$\varphi_{х.с.е} = 0,222234 - 6,4 \times 10^{-4} (t - 25) - 3,2 \times 10^{-6} (t - 25)^2, \quad (8.5)$$

де t – температура, °С.



1 – срібний дріт; 2 – шар $AgCl$; 3 – розчин KCl ; 4 – мікроотвір
Рисунок 8.3 – Хлоросрібний електрод

Каломельний електрод $Hg, Hg_2Cl_2/Cl^-$ – це ртуть, що знаходиться в контакті з пастою із суміші ртуті і каломелі Hg_2Cl_2 , яка, у свою чергу, контактує з розчином KCl . Електродна реакція зводиться до відновлення каломелі до металевої ртуті:



Зазвичай використовують каломельні електроди з розчинами KCl з концентрацією 0,1 моль/л, 1 моль/л, а також з насиченим розчином KCl (див. дод. Г).

Окрему групу складають **окисно-відновні електроди**. **Окисно-відновними** умовилися називати такі електроди, метал яких не бере участі в окислювально-відновній реакції, а є тільки переносником електронів, процес окислювання-відновлення відбувається між іонами, що знаходяться в розчині.

Окисно-відновні електроди складаються з інертного металу (наприклад, Pt), зануреного в розчин, що містить як окислену (Ox), так і відновлену (Red) форми речовини: $Ox, Red | Pt$. Електродний процес для таких систем має вигляд $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$, а потенціал розраховується за рівнянням

$$\varphi_{(Ox/Red)} = \varphi^0_{(Ox/Red)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)}. \quad (8.6)$$

Хімічним гальванічним елементом називають пристрій із двох електродів, у якому хімічна енергія перетворюється на електричну. Електропровідна фаза (метал, вугілля, графіт і ін.) разом з розчином чи розплавом електроліту утворює **напів елемент**.

Напів елементи зображують таким чином:



З двох напів елементів складають електрохімічний ланцюг (гальванічний елемент). В електрохімічному ланцюзі розрізняють **зовнішній** і **внутрішній** ланцюги. **Зовнішній ланцюг** – це клема електродів і прилад для виміру **ЕРС**. **Внутрішній ланцюг** являє собою гальванічний елемент.

Між розчинами окремих електродів встановлюють контакт за допомогою **електролітичного містка**, заповненого насиченим розчином КСІ. Електролітичний місток забезпечує електропровідність між розчинами, але перешкоджає їх взаємній дифузії.

Прикладом оборотного гальванічного елемента є елемент Даніеля – Якобі (рис. 8.4).

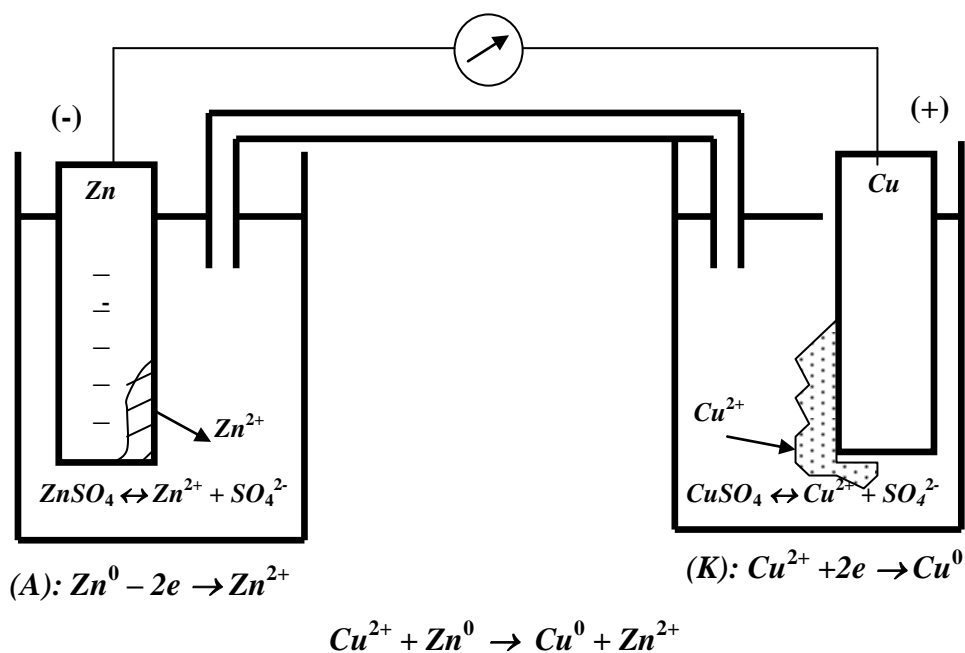


Рисунок 8.4 – Схематичне зображення гальванічного елемента Даніеля – Якобі

Хімічний гальванічний елемент (наприклад, елемент Даніеля – Якобі) заведено позначати схемою

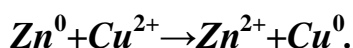


Одинарними вертикальними лініями позначають поверхні розподілу фаз $m - m$ і $m - p$, подвійними – поверхні розподілу двох розчинів (положення електролітичного містка).

На цинковому електроді гальванічного елемента Даніеля – Якобі відбувається **реакція окиснення** з віддачею електронів $\text{Zn} - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$. Цей електрод являється **анодом – негативним електродом**.

На мідному електроді відбувається **реакція відновлення** з приєднанням електронів $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$, тому мідний електрод являється **катодом – позитивним електродом**.

Рівняння сумарної реакції гальванічного елемента записують так, щоб у лівій частині був метал негативного електрода, наприклад, для елемента Даніеля – Якобі це Zn^0 :



При замиканні гальванічного елемента виникає **ЕРС**, яку можна визначити як різницю потенціалів напів елементів: з потенціалу напів елемента, на якому відбувається відновлення (позитивний електрод, катод), віднімають потенціал напів елемента, на якому відбувається окиснення (негативний електрод, анод). У такому випадку **ЕРС** гальванічного елемента завжди буде **позитивною**:

$$E = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0. \quad (8.7)$$

Для елемента Даніеля – Якобі ця формула набуває вигляду

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}. \quad (8.8)$$

Електродні потенціали мідного та цинкового електродів можна розрахувати за рівняннями Нернста:

$$\varphi_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}, \quad (8.9)$$

$$\varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}, \quad (8.10)$$

де $\varphi^{\circ}_{\text{Cu}}$ та $\varphi^{\circ}_{\text{Zn}}$ – стандартні потенціали електродів;

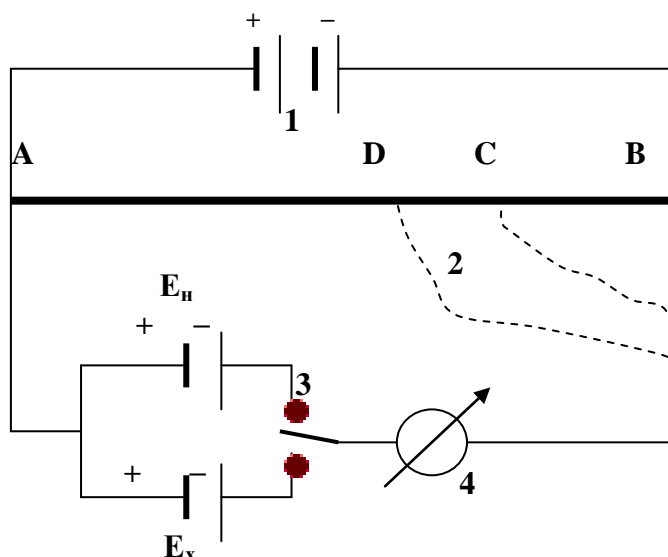
$a_{\text{Cu}^{2+}}$ та $a_{\text{Zn}^{2+}}$ – активності іонів міді та цинку.

З урахування рівнянь (8.8)...(8.10) ЕРС гальванічного елемента Даніеля – Якобі можна розрахувати за рівнянням

$$E = \varphi^{\circ}_{\text{Cu}} - \varphi^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}. \quad (8.11)$$

Вимірювання ЕРС гальванічного елемента роблять за умови відсутності струму в ланцюзі. Якщо дозволити току проходити через зовнішній ланцюг, то усередині елемента буде проходити реакція, в результаті якої концентрації іонів змінюються, а тому змінюється ЕРС. Отже, ЕРС елемента повинна вимірюватися при сталому складі розчину. Для її виміру використовують високоомний вольтметр. Завдяки великому внутрішньому опору вольтметра через нього проходить мізерно малий струм, тому система практично не змінюється і знаходиться в термодинамічній рівновазі.

Якщо необхідно отримати точне значення ЕРС, застосовують спеціальні методи вимірювання ЕРС, одним з яких є **компенсаційний метод**. Він заснований на включенні до зовнішнього ланцюга джерела струму, що може зрівноважити (компенсувати) ЕРС елемента, що досліджується. Принципову схему компенсаційного методу виміру ЕРС подано на рисунку 8.5.



1 – акумулятор; 2 – рухомий контакт; 3 – перемикач; 4 – гальванометр

Рисунок 8.5 – Компенсаційна схема вимірювання ЕРС

Від акумулятора **1** на реохорд **AB** з великим опором подають напругу (2...4 В). Рухливий контакт **2** дозволяє брати від акумулятора різні значення напруги. За допомогою перемикача струму (ключ **3**) у ланцюг вмикають нормальний *елемент Вестона*, який являє собою гальванічний елемент, що складається з двох електродів другого роду з точно відомим значенням ЕРС ($E_H = 1,018 \text{ В}$ при 25°C). Його підключають таким чином, щоб струм від елемента Вестона йшов назустріч струму акумулятора, тобто однойменними полюсами. Пересуваючи контакт **2** реохорда **AB**, знаходять таке положення, при якому падіння напруги на ділянці **AC** дорівнює ЕРС елемента Вестона. При цьому стрілка гальванометра **4** не повинна відхилитися від нуля.

У стані рівноваги падіння напруги на ділянці **AC** дорівнює ЕРС елемента Вестона, що дозволяє визначити ціну поділки реохорда: E_H/AC (вольт на метр). За допомогою перемикача **3** замість елемента Вестона вмикають у такий самий спосіб гальванічний елемент, що досліджується, і ЕРС якого E_x необхідно визначити. Пересуваючи контакт **2**, знаходять положення, при якому стрілка гальванометра також не відхиляється від нуля. При цьому падіння напруги на ділянці **AD** дорівнює E_x . У зазначеному стані рівноваги

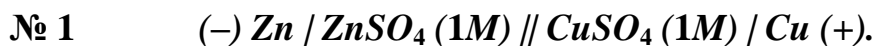
$$E_x = \frac{E_H}{AC} AD. \quad (8.12)$$

Компенсаційна схема виміру ЕРС лежить в основі високоомних потенціометрів.

Порядок проведення експерименту

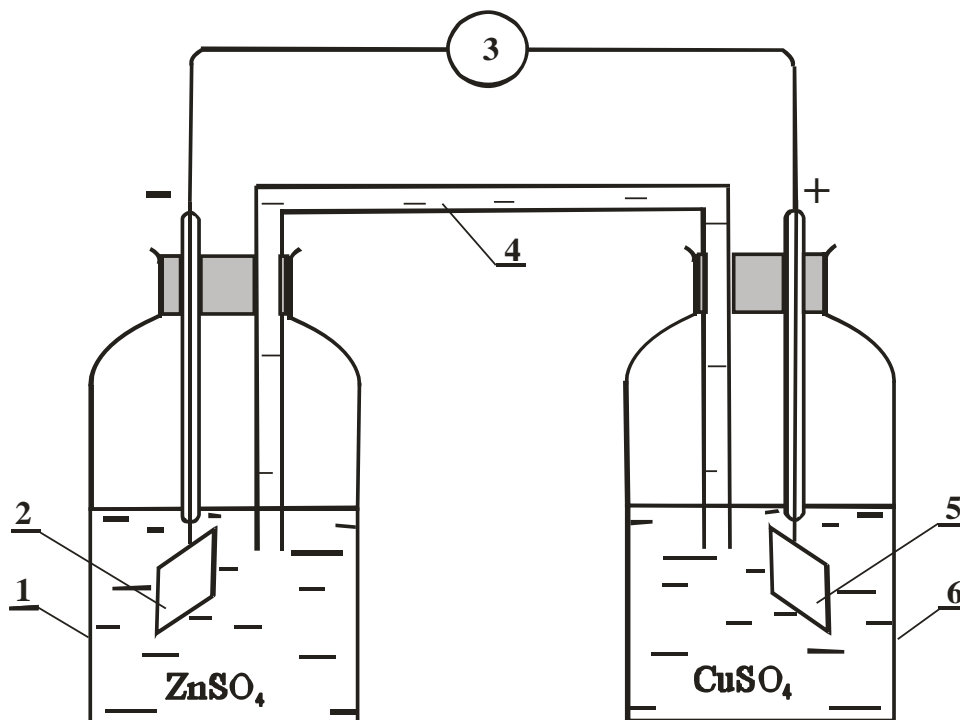
За допомогою термометра визначають температуру навколишнього середовища у лабораторії.

Складають гальванічний елемент № 1 згідно з рисунком 8.6 і схемою



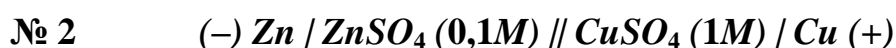
Для цього посудини промивають дистильованою водою та наповнюють до позначки: одну посудину **1M** розчином ZnSO_4 , іншу – **1M** розчином CuSO_4 . Занурюють в розчин ZnSO_4 цинковий електрод, а в розчин CuSO_4 – мідний електрод, розчини з'єднують електролітичним містком.

За допомогою високоомного вольтметра вимірюють ЕРС гальванічного елемента. Результати вимірів заносять до таблиці 8.1.



1 – посудина з розчином сульфату цинку; 2 – цинкова пластинка;
 3 – високоомний вольтметр; 4 – електролітичний місток;
 5 – мідна пластинка; 6 – посудина з розчином сульфату міді
 Рисунок 8.6 – Схема гальванічного елемента

З посудини виливають **1M** розчин $ZnSO_4$ у склянку, цинковий електрод та посудину промивають **0,1M** розчином $ZnSO_4$. Посудину наповнюють до позначки **0,1M** розчином $ZnSO_4$, занурюють до нього цинковий електрод, складають гальванічний елемент № 2 за схемою



і вимірюють його ЕРС.

Таблиця 8.1 – ЕРС гальванічних елементів

№	Гальванічний елемент	ЕРС елемента, В		Похибка досліду	
		$E_{\text{експ.}}$	$E_{\text{теор.}}$	Абсолютна	Відносна
1	$Zn/ZnSO_4(1M)//CuSO_4(1M)/Cu$				
2	$Zn/ZnSO_4(0,1M)//CuSO_4(1M)/Cu$				
3	$Zn/ZnSO_4(1M)//CuSO_4(0,1M)/Cu$				

Аналогічно проводять вимірювання ЕРС елемента № 3

№ 3 $(-) Zn / ZnSO_4 (1M) // CuSO_4 (0,1M) / Cu (+)$.

Результати всіх вимірів заносить до таблиці 8.1.

Для визначення потенціалів цинкового і мідного електродів складають гальванічні елементи №4...7, у яких в якості електрода порівняння використовується хлоросрібний електрод:

№ 4 $(-) Zn / ZnSO_4 (1M) // KCl (нас) / AgCl, Ag (+)$;

№ 5 $(-) Zn / ZnSO_4 (0,1M) // KCl (нас) / AgCl, Ag (+)$;

№ 6 $(-) Ag, AgCl | KCl (нас) // CuSO_4 (1M) / Cu (+)$;

№ 7 $(-) Ag, AgCl | KCl (нас) // CuSO_4 (0,1M) / Cu (+)$.

Вимірюють ЕРС гальванічних елементів № 4...7. Результати вимірів заносить до таблиці 8.2.

Таблиця 8.2 – Визначення ЕРС і потенціалів електродів, В

№	Гальванічний елемент	ЕРС	Потенціал		Відносна похибка
		$E_{\text{експ.}}$	$\varphi_{\text{експ}}$	$\varphi_{\text{теор}}$	
4	$Zn/ZnSO_4(1M)//KCl(нас) AgCl,Ag$				
5	$Zn/ZnSO_4(0,1M)//KCl(нас) AgCl,Ag$				
6	$Ag,AgCl KCl(нас)//CuSO_4(1M)/Cu$				
7	$Ag,AgCl KCl(нас)//CuSO_4(0,1M)/Cu$				

Порядок оформлення звіту

1 Під час підготовки до лабораторної роботи необхідно оформити заготовку звіту (див. дод. А). При відсутності заготовки звіту студент не допускається до виконання лабораторної роботи. Заготовка звіту оформлюється на окремих аркушах і повинна **обов'язково** містити назву роботи, мету роботи, схему лабораторної установки із зазначенням усіх її складових частин, стислий хід виконання експерименту і таблиць 8.1 і 8.2 (або таблиць А.8.1 та А.8.2 додатка А), до яких будуть заноситися результати вимірювань.

2 Заповнити таблиці 8.1 і 8.2 експериментальними даними.

3 Обчислити теоретичні значення ЕРС гальванічних елементів **1...3**, наведених в таблиці 8.1, за рівнянням (8.11). Значення стандартних потенціалів електродів, необхідних для визначення теоретичних значень ЕРС, наведено у додатку Г.

4 Розраховані значення ЕРС гальванічних елементів порівняти з експериментальними даними і обчислити абсолютну похибку визначення ЕРС за рівнянням

$$\Delta E = E_{\text{експ}} - E_{\text{теор}}. \quad (8.13)$$

5 Обчислити відносну похибку визначення ЕРС гальванічних елементів за рівнянням

$$\%E = \frac{100|\Delta E|}{E_{\text{теор}}}. \quad (8.14)$$

6 Розрахувати потенціал хлоросрібного електрода $\varphi_{\text{х.с.е}}$ за рівнянням (8.5).

7 Розрахувати експериментальне значення потенціалу цинкового електрода з урахуванням рівняння (8.7), тобто

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{х.с.е}} = \varphi_{\text{х.с.е}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}. \quad (8.15)$$

Звідки

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{х.с.е}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{х.с.е}}. \quad (8.16)$$

8 Розрахувати теоретичний потенціал цинкового електрода $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ за рівнянням (8.10). Значення стандартного потенціалу цинкового електрода наведено у додатку Г.

9 Порівняти розраховане значення потенціалу цинкового електрода з експериментальним та визначити абсолютну похибку експерименту за рівнянням

$$\Delta \varphi = \varphi_{\text{експ}} - \varphi_{\text{теор}}. \quad (8.17)$$

10 Обчислити відносну похибку визначення потенціалу цинкового електрода за рівнянням

$$\%\varphi = \frac{100|\Delta \varphi|}{\varphi_{\text{теор}}}. \quad (8.18)$$

11 Розрахувати експериментальне значення потенціалу мідного електрода з урахуванням рівняння (8.7), тобто

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{х.с.е}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{х.с.е}}. \quad (8.19)$$

Звідки

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{x.c.e.}} + E_{\text{Cu}^{2+}/\text{x.c.e.}} \quad (8.20)$$

12 Розрахувати теоретичний потенціал мідного електрода $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ за рівнянням (8.9). Значення стандартного потенціалу мідного електрода наведено у додатку Г.

13 Порівняти розраховане значення потенціалу мідного електрода з експериментальним та визначити абсолютну похибку експерименту за рівнянням (8.17).

14 Обчислити відносну похибку визначення потенціалу мідного електрода за рівнянням (8.18).

15 З експериментальних значень потенціалів цинкового та мідного електродів розрахувати ЕРС елемента Даніеля – Якобі за рівнянням (8.8) і порівняти її з експериментальним та теоретичним значеннями, отриманими за даними таблиці 8.1.

16 Зробити висновки: навести отримані експериментальні значення потенціалів електродів і ЕРС гальванічних елементів, порівняти їх з теоретичними значеннями і зробити висновки про достовірність отриманих результатів.

Контрольні питання

1. Що називається електродом?
2. Які електроди відносяться до електродів першого роду?
3. Які електроди відносяться до електродів другого роду?
4. Навести приклади електродів, оборотних відносно аніона та катіона.
5. Що називається електродним потенціалом?
6. Як можна обчислити електродний потенціал оборотного електрода?
7. Описати будову та характеристики стандартного (нормального) водневого електрода. Чому дорівнює його відносний потенціал?
8. Описати будову хлоросрібного електрода. У чому полягає його особливість?
9. Від чого залежить величина електродного потенціалу?
10. Яку властивість металу відображає його стандартний потенціал?
11. Описати будову та роботу гальванічного елемента.
12. Який процес відбувається на негативному електроді? На позитивному електроді?
13. Який електрод називається анодом? Катодом? За якою ознакою електроди поділяють на анод та катод?

14. Що таке ЕРС гальванічного елемента? Як її можна визначити?
15. Що таке гальванічний елемент?
16. Яке призначення має електролітичний місток?
17. Від яких факторів залежить ЕРС гальванічного елемента?
18. У чому полягає особливість нормального елемента Вестона?
19. Чому ЕРС елемента Вестона не змінюється з часом?
20. У чому полягає компенсаційний метод вимірювання ЕРС гальванічного елемента?
21. Який електрод називається окисно-відновним?

Лабораторна робота 9

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з методами визначення константи швидкості реакції і енергії активації.
- 2 Визначення константи швидкості, середньої швидкості і енергії активації реакції йодування ацетону.

Стислі теоретичні відомості

Можливість перебігу хімічної реакції за даних умов передбачає *хімічна термодинаміка*. Проте далеко не завжди термодинамічно можливі реакції здійснюються реально. Термодинамічну умову протікання реакції ($\Delta G < 0$) при постійних тиску і температурі можна прийняти як *термодинамічний критерій* реакційної здатності хімічної системи до взаємодії. Ця умова є обов'язковою, але не достатньою.

Найбільш загальним *кінетичним критерієм* реакційної здатності хімічної системи є **швидкість реакції**.

Хімічна кінетика встановлює закони, що визначають швидкість хімічних процесів, з'ясовує роль різних чинників, що впливають на швидкість і механізм реакцій.

Практичне значення кінетики реакцій очевидно, тому що тільки знаючи закони кінетики і механізм реакцій, можна ефективно управляти хімічними процесами. Від швидкості хімічної реакції залежить вихід продуктів, тобто продуктивність праці й апаратури.

На практиці швидкість реакції часто виражають через швидкість зміни концентрації однієї з вихідних речовин або продуктів реакції. Бажано, щоби поняття швидкості реакції не залежало від кількості реакційної маси.

Усі реакції можна поділити на 2 види:

- *гомогенні* – перебігають в одній фазі;
- *гетерогенні* – перебігають на поверхні розподілу.

Швидкістю гомогенної реакції називають зміну кількості речовини за одиницю часу в одиниці об'єму. Під час реакції кількість початкових речовин зменшується, а кількість кінцевих речовин зростає. Кількість речовини в одиниці об'єму називається концентрацією, тому для нескінченно малого проміжку часу можна записати:

$$v = \pm \frac{dn}{Vdt} = \pm \frac{dC}{dt}, \quad (9.1)$$

де v – миттєва (істинна) швидкість реакції,
 n – кількість молів речовини-учасника реакції;
 C – концентрація;
 t – час;
 V – об'єм.

Знак «плюс» застосовують для концентрацій кінцевих речовин, тому що вони збільшуються, знак «мінус» – для концентрацій початкових речовин, тому що вони зменшуються.

Якщо розглядають швидкість реакції за певний кінцевий проміжок часу, використовують поняття *середньої швидкості реакції*:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{V\Delta t} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}. \quad (9.2)$$

Таким чином, *істинна швидкість реакції*, виражена через концентрації початкових речовин, визначається як негативна похідна від концентрації початкової речовини за часом при сталому об'ємі системи:

$$v = -\frac{dC}{dt}. \quad (9.3)$$

Швидкість реакції загально прийнято вимірювати *в молях на літр-секунду* (моль/(л·с)), хоча припустимі і інші одиниці часу.

Швидкість реакції залежить від:

- природи реагуючих речовин,
- концентрацій реагуючих речовин,
- температури,
- наявності каталізатора,
- природи розчинника (для реакцій у розчинах).

При протіканні реакції концентрації початкових речовин постійно зменшуються, а концентрації кінцевих речовин збільшуються. Швидкість реакції теж не залишається незмінною – вона зменшується.

Зменшення швидкості реакції з часом пояснюється дуже просто – чим менше залишилось молекул початкових речовин, тим менша буде кількість

їх зіткнень за одиницю часу, тобто зменшення концентрацій реагентів призводить до зменшення швидкості реакції. У 1867 році Гульдберг і Вааге сформулювали правило, яке одержало назву **закону дії мас**: за сталої температури швидкість гомогенної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам цих речовин у рівнянні реакції.

Відповідно до закону дії мас, швидкість хімічної реакції



визначається рівнянням

$$v = k C_A^a C_B^b, \quad (9.5)$$

де C_A^a і C_B^b – концентрації реагуючих речовин;

k – константа швидкості реакції.

Вираз (9.4) називають основним постулатом хімічної кінетики.

Фізичний зміст константи швидкості k можна встановити, якщо взяти всі концентрації такими, що дорівнюють одному молю на літр. Тоді

$$v = k. \quad (9.6)$$

Константа швидкості хімічної реакції дорівнює швидкості реакції при концентраціях реагуючих речовин, які дорівнюють одиниці.

Константа швидкості реакції, як і швидкість, **залежить** від природи реагуючих речовин, температури, наявності каталізатора, але **не залежить** від концентрації.

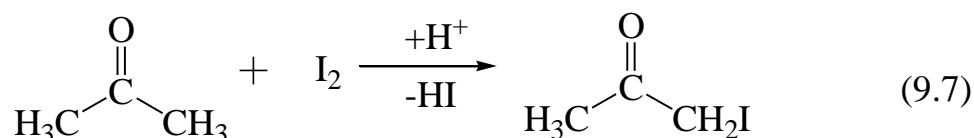
При визначенні швидкості реакції важливе значення має **порядок реакції**, який визначається сумою показників ступенів при концентраціях, що входять до кінетичного рівняння швидкості хімічної реакції. Для реакції (9.4) порядок дорівнює $n = a + b$.

Реакції можуть бути:

- **першого порядку** $v = k C$,
- **другого порядку** $v = k C^2$,
- **третього порядку** $v = k C^3$,
- **нульового порядку** $v = k$,
- **дрібного порядку**.

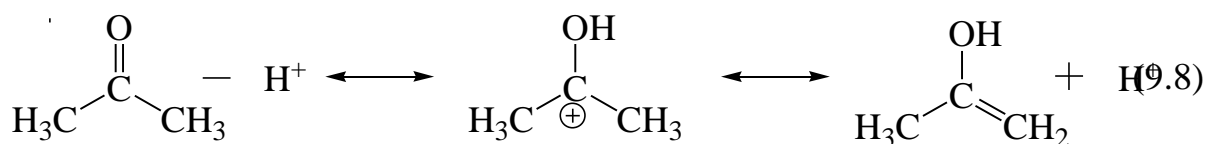
Дрібний порядок характерний для складних реакцій, що протікають через проміжні стадії. **Нульовий порядок** спостерігається в таких гетерогенних реакціях, у яких швидкість підведення речовини більше швидкості його витрати. У реакціях нульового порядку швидкість має постійну величину і не залежить від концентрацій ($v = k = \text{const}$).

Розглянемо швидкість реакції йодування ацетону, яка перебігає відповідно рівнянню реакції

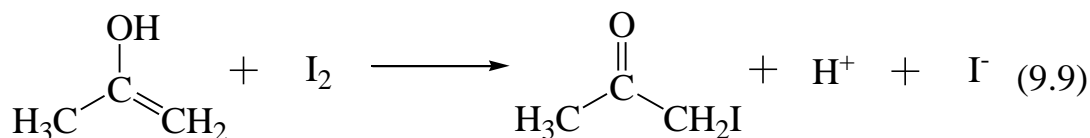


Ця реакція каталізується кислотами. Одним з продуктів реакції являється йодоводень **HI**, тому через протікання реакції її швидкість зростає. Такі реакції називають автокаталітичними.

Реакція йодування ацетону не є елементарною і протікає в дві стадії. Спочатку в присутності іонів водню відбувається перетворення ацетону на метилвініловий спирт (енолізація ацетону):



Іони водню відіграють роль каталізатора. Ця реакція є оборотною і відбувається досить повільно. На другій стадії метилвініловий спирт реагує з йодом з утворенням йодистого ацетону та іонів водню за рівнянням реакції



Сумарна швидкість реакції йодування ацетону визначається швидкістю першої повільної стадії (9.8), тому залежить від концентрації ацетону та іонів водню (моль на літр) і визначається таким кінетичним рівнянням:

$$-\frac{dC}{dt} = k(C_{\text{ац}}^0 - C_x)(C_{\text{H}^+}^0 + C_x), \quad (9.10)$$

де $C_{\text{ац}}^0$ – початкова концентрація ацетону;
 $C_{\text{H}^+}^0$ – початкова концентрація іонів водню;
 C_x – зміна концентрації ацетону за проміжок часу, що пройшов з початку реакції.

Після інтегрування рівняння (9.10) одержимо:

$$k = \frac{1}{t(C_{\text{ац}}^0 + C_{\text{H}^+}^0)} \ln \frac{C_{\text{ац}}^0(C_{\text{H}^+}^0 + C_x)}{C_{\text{H}^+}^0(C_{\text{ац}}^0 - C_x)}. \quad (9.11)$$

Концентрація реагентів у кожен момент часу під час виконання даної роботи визначається титриметрично. За допомогою титрування проби реакційної суміші розчином тіосульфату натрію через деякі проміжки часу визначають зміну концентрації йоду, яка чисельно дорівнює зміні концентрації ацетону і іонів водню. Щоб зупинити реакцію на час титрування, відібрані проби виливають у розчин гідрокарбонату натрію, у результаті чого зв'язуються іони водню, які відіграють у цій реакції роль каталізатора.

Швидкість хімічної реакції збільшується зі збільшенням температури. Залежність швидкості реакції від температури відображається рівнянням Арреніуса

$$\ln k = -\frac{E^*}{RT} + B, \quad (9.12)$$

де k – константа швидкості реакції;
 E^* – енергія активації реакції, Дж/моль;
 R – універсальна газова стала;
 T – абсолютна температура, К;
 B – стала для цієї реакції величина.

Акт хімічного перетворення вихідних речовин на кінцеві продукти відбувається при зіткненні активних частинок (молекул, атомів, іонів), які мають певний надлишок енергії під час зіткненні. Мінімальний надлишок енергії в порівнянні з середньою енергією частинок, який повинна мати частинка, аби бути здатною до взаємодії, називається **енергією активації реакції**.

З підвищенням температури середня енергія молекул збільшується, а енергія активації прямої та зворотної реакції зменшується. Таким чином, **енергія активації залежить** не тільки від природи реагуючих речовин, але і від температури.

Енергію активації реакції в певному інтервалі температур можна обчислити за рівнянням (9.13), яке випливає із розв'язання системи двох рівнянь Арреніуса для двох температур:

$$E^* = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad (9.13)$$

де k_1 – константа швидкості реакції при температурі T_1 ;

k_2 – константа швидкості реакції при температурі T_2 .

Рівняння (9.13) дозволяє визначити енергію активації реакції експериментально: необхідно визначити константи швидкості реакції для двох температур і розрахувати енергію активації за цим рівнянням.

Якщо відома енергія активації реакції, то за допомогою рівняння Больцмана можна обчислити відносну кількість активних молекул:

$$\ln \frac{N^*}{N} = -\frac{E^*}{RT}, \quad (9.14)$$

де N – загальна кількість молекул;

N^* – кількість активних молекул.

З підвищенням температури різко зростає відносна кількість активних молекул, а отже і швидкість реакції. Так, наприклад, для реакції з енергією активації 252 кДж/моль підвищення температури на 500 К (від 300 до 800 К) збільшує відносну кількість активних молекул в 5×10^{27} разів.

Експериментально доведено, що коли відносна кількість активних молекул не перевищує 10^{-20} , реакція практично не відбувається, а коли відносна кількість активних молекул перевищує 10^{-10} , реакція відбувається вмить, як вибух.

Орієнтовану залежність константи швидкості від температури виражають емпіричним **правилом Вант-Гоффа** – підвищення температури на 10 градусів збільшує швидкість реакції (константу швидкості реакції) в 2...4 рази:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (9.15)$$

де v_1 та v_2 – швидкості реакції при температурах T_1 і T_2 (t_1 та t_2);

k_1 та k_2 – відповідні константи швидкості реакції;

γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, який знаходиться в межах 2...4.

Порядок проведення експерименту

Регулюють водяний термостат на задану температуру t_1 (20, 30, 40 або 50°C) і весь час слідкують за тим, щоб температура термостату не змінювалась під час проведення досліду.

Відміряють піпеткою 25 мл **0,1н** розчину йоду (I_2) в 4 %-вому розчині **KI** та 25 мл **1н** розчину соляної кислоти **HCl**, переносять до мірної колби об'ємом 250 мл, розбавляють дистильованою водою до об'єму нижче позначки приблизно на 30...35 мл. Мірну колбу з одержаним розчином закривають гумовою пробкою та ставлять у водяний термостат на 15...20 хв.

У три конічні колби об'ємом 100 мл наливають по 30 мл **0,1н** розчину бікарбонату натрію **NaHCO₃**.

Бюретку для титрування заповнюють **0,02н** розчином тіосульфату натрію **Na₂S₂O₃**.

Після стабілізації температури розчину в мірну колбу з розчином йоду наливають піпеткою 25 мл **0,1н** розчину ацетону, швидко доводять до позначки дистильованою водою, ретельно збовтують, одразу відбирають піпеткою пробу об'ємом 25 мл, виливають її в конічну колбу з розчином **NaHCO₃**. Бікарбонат натрію нейтралізує соляну кислоту і реакція йодування ацетону припиняється.

Мірну колбу з розчином ацетону закорковують і ставлять у термостат на 10 хвилин.

Вміст йоду в пробі визначають титруванням **0,02н** розчином тіосульфату натрію **Na₂S₂O₃** в присутності крохмалю. Спочатку пробу титрують доти, поки жовто-коричневе забарвлення розчину не зміниться на блідо-жовте. Додають до розчину 2...3 краплі розчину крохмалю. Розчин, який після цього набуває синього кольору, продовжують титрувати до обезбарвлення. Наприкінці титрування розчин тіосульфату додають по краплях, безперервно збовтуючи розчин у колбі для титрування. Відмічають об'єм розчину тіосульфату **Na₂S₂O₃**, що витрачено на титрування, і вносять його до таблиці 9.1.

Через кожні 10 хвилин повторюють відбір проби і її титрування. Зменшення об'єму розчину тіосульфату, витраченого на титрування, вказує на зменшення концентрації йоду, а також концентрації ацетону в реакційній масі. Результати кожного титрування вносять до таблиці 9.1.

Аналогічне визначення константи швидкості реакції йодування ацетону проводять за температурою t_2 , яка на 15...20 °С відрізняється від попереднього досліду. Результати кожного титрування також вносять до таблиці 9.1.

Таблиця 9.1 – Експериментальні дані для визначення константи швидкості реакції йодування ацетону

Час від початку реакції, хв	Об'єм розчину $Na_2S_2O_3$, мл	Початкова концентрація ацетону $C_{\text{ац}}^0$, моль/л	Початкова концентрація іонів водню $C_{\text{H}^+}^0$, моль/л	Зміна концентрації C_x , моль/л	Константа швидкості реакції, k
Дослід 1 при температурі $t_1 = \text{---} \text{ } ^\circ\text{C}$.					
				–	–
Дослід 2 при температурі $t_2 = \text{---} \text{ } ^\circ\text{C}$.					
				–	–

Порядок оформлення звіту

1. Під час підготовки до лабораторної роботи необхідно оформити заготовку звіту (див. дод. А). При відсутності заготовки звіту студент не допускається до виконання лабораторної роботи. Заготовка звіту оформлюється на окремих аркушах і повинна **обов'язково** містити назву роботи, мету роботи, стислий хід виконання експерименту і таблицю 9.1 (або таблицю А.9.1 додатка А), до якої будуть заноситися результати вимірювань.

2 Заповнити таблицю 9.1 експериментальними даними.

3 Обчислити початкову концентрацію ацетону з урахуванням розбавлення розчину

$$C_{\text{ац}}^0 = C_{\text{ац}} \frac{25}{V_{\text{колби}}}. \quad (9.16)$$

4 Обчислити початкову концентрацію іонів водню з урахуванням розбавлення розчину

$$C_{\text{H}^+}^0 = C_{\text{H}^+} \frac{25}{V_{\text{колби}}}. \quad (9.17)$$

5 Обчислити зміну концентрації ацетону C_{xt} через 10, 20, 30 хвилин після початку реакції за рівнянням для температури t_1

$$C_{xt} = \frac{V_0 - V_t}{25} \frac{C_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2}, \quad (9.18)$$

де V_0 – об'єм 0,02н розчину тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що пішов на титрування першої проби на початок реакції, мл;

V_t – об'єм 0,02н розчину тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що пішов на титрування проби через t хвилин, мл;

C_n – нормальність розчину тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

6 Обчислити константу швидкості реакції йодування ацетону для кожного проміжку часу за рівнянням (9.11).

7 Обчислити зміну концентрації ацетону C_{xt} за рівнянням (9.18) і константу швидкості реакції йодування ацетону за рівнянням (9.11) для температури t_2 .

8 Розрахувати середні константи швидкості реакції йодування ацетону за вказаний викладачем проміжок часу для температур t_1 і t_2 .

9 Розрахувати енергію активації реакції йодування ацетону за рівнянням (9.13), враховуючи середні значення констант швидкості реакції при температурах t_1 і t_2 .

10 Зробити висновки щодо отриманих значень констант швидкості, енергії активації реакції йодування ацетону і залежності швидкості реакції від температури.

Контрольні питання

1. Що вивчає хімічна кінетика?
2. Що називається швидкістю гомогенної реакції?
3. Дати визначення істинної швидкості реакції.
4. Дати визначення середньої швидкості реакції.
5. Від яких факторів залежить швидкість гомогенної реакції?
6. Сформулювати закон дії мас.
7. Наведіть аналітичний вираз закону дії мас.
8. Який фізичний зміст має константа швидкості реакції?
9. Від чого залежить константа швидкості реакції?
10. Що таке порядок реакції?
11. Яким може бути порядок реакції?
12. Для яких реакцій характерний дрібний порядок реакції?

13. З яких стадій складається реакція йодування ацетону?
14. Чому швидкість реакції йодування ацетону визначається швидкістю першої стадії?
15. Навіщо пробу перед титруванням треба нейтралізувати розчином бікарбонату?
16. Що є ознакою кінця титрування?
17. Записати рівняння, яке відображає залежність швидкості реакції від температури.
18. Чому не кожне зіткнення молекул реагуючих речовин призводить до хімічної взаємодії?
19. Що відображає енергія активації?
20. Навести рівняння, за яким можна обчислити відносну кількість активних молекул.
21. Сформулювати та пояснити правило Вант-Гоффа.
22. Чому каталізатор збільшує швидкість реакції?

Лабораторна робота 10

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КАРБОНАТУ І БІКАРБОНАТУ НАТРІЮ ПРИ ЇХ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з об'ємним аналізом.
- 2 Ознайомлення з об'ємним методом визначення вмісту карбонату і бікарбонату натрію.
- 3 Виконання визначення вмісту карбонату і бікарбонату натрію при їхній сумісній присутності.

Стислі теоретичні відомості

Об'ємний (титриметричний) аналіз – метод визначення кількості речовини шляхом точного вимірювання об'єму розчинів речовин, що вступають між собою в реакцію.

Концентрацію реактиву звичайно виражають **титром**, яку вказує кількість грамів розчиненої речовини, що міститься в 1 мл розчину. Наприклад, вираз «титр H_2SO_4 дорівнює 0,0049 г/мл» означає, що кожний мілілітр розчину сірчаної кислоти містить 0,0049 грама сірчаної кислоти. Розчин, титр якого відомий, зветься **титрованим**.

Титрований розчин наливають у бюретку і потрохи додають до розчину речовини, що досліджується, доти, поки не буде встановлено, що витрачена кількість реактиву еквівалентна кількості речовини, яка аналізується. Ця операція називається **титруванням**.

Під час титрування додають таку кількість реактиву, яка еквівалентна кількості речовини, що досліджується, відповідно рівнянню реакції. Під час титрування необхідно точно встановити **момент еквівалентності** (тобто зафіксувати **еквівалентну точку титрування**).

Для фіксування еквівалентної точки найчастіше до початкового розчину (розчин, який аналізується) додають спеціальну речовину – **індикатор**, який поблизу еквівалентної точки змінює своє забарвлення. Так, наприклад, під час нейтралізації соляної кислоти **HCl** їдким натром **NaOH** своє забарвлення змінює лакмус, який у кислому середовищі має червоний колір, у лужному – синій, а в нейтральному середовищі – фіолетовий. Отже, при титруванні (нейтралізації) соляної кислоти лужом точку титрування фіксують за появою фіолетового забарвлення. Як індикатори для кислотно-лужного

титрування застосовують лакмус, метилоранж, метилрот, фенолфталеїн та ін. У таблиці 10.1 зазначені забарвлення цих індикаторів у кислому і лужному середовищах.

Таблиця 10.1 – Забарвлення деяких індикаторів

Індикатор	Забарвлення середовища	
	кислого	лужного
Метилоранж	Рожеве	Жовте
Метилрот	Червоне	Жовте
Лакмус	Рожеве	Сине
Фенолфталеїн	Безбарвне	Малинове

Індикатори являють собою слабкі органічні кислоти або слабкі основи, у яких недисоційовані молекули і утворені ними іони мають різне забарвлення. Наприклад, фенолфталеїн, молекули якого ***HInd*** – безбарвні, а аніони ***Ind⁻*** мають малиновий колір. Дисоціацію фенолфталеїну у розчині можна відобразити рівнянням



У нейтральному і кислому розчині фенолфталеїн знаходиться у вигляді молекул, рівновага сильно зсунута вбік утворення нейтральних молекул і тому в нейтральних і кислих розчинах фенолфталеїн безбарвний.

При додаванні до нейтрального або до кислого розчину лугу (наприклад ***NaOH***) іони ***OH⁻*** будуть зв'язувати іон ***H⁺*** фенолфталеїну з утворенням недисоційованих молекул води ***H₂O***. У результаті цього рівновага дисоціації індикатора зсунеться вправо, тобто в бік накопичення в розчині кольорових аніонів, і розчин набуває малинового забарвлення.

Зміна забарвлення кожного індикатора відбувається у визначеному інтервалі ***pH*** розчину (табл. 10.2). Так, наприклад, фенолфталеїн набуває забарвлення в інтервалі ***pH*** від 8 до 10. Цей індикатор при ***pH* = 8** безбарвний, при ***pH* = 10** має яскраво-малинове забарвлення, усередині ж зазначеного інтервалу спостерігається поступовий перехід його забарвлення з безбарвного до яскраво-малинового.

В об'ємному аналізі застосовуються реакції нейтралізації, окислювально-відновні, реакції осадження і реакції комплексоутворення.

Таблиця 10.2 – Інтервали рН, у яких відбувається зміна забарвлення індикатора (інтервали переходу)

Індикатор	Інтервал переходу забарвлення
Метилоранж	Від рН 3,1 до рН 4,4
Метилрот	Від рН 4,4 до рН 6,2
Лакмус	Від рН 5,0 до рН 8,0
Фенолфталеїн	Від рН 8,0 до рН 10,0

Відповідно до цього *методи об'ємного аналізу* підрозділяються на методи:

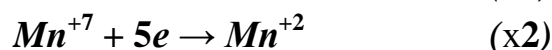
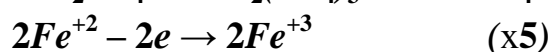
- нейтралізації;
- окислення-відновлення;
- осадження;
- комплексоутворення.

В основі *методу нейтралізації* лежить реакція нейтралізації



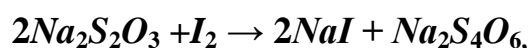
Цим методом можна за наявності титрованого розчину якої-небудь кислоти робити кількісне визначення багатьох лугів, і, навпаки, за наявності титрованого розчину лугу визначати концентрацію багатьох кислот.

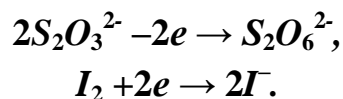
Метод окислення-відновлення заснований на окислювально-відновлювальній реакції. Наприклад, для визначення кількості двовалентного заліза використовується титрований розчин перманганату калію:



Титрування розчину, що досліджується, який містить іони двовалентного заліза, проводять перманганатом калію до появи слабо-рожевого забарвлення. Титрований розчин перманганату калію широко застосовується для визначення вмісту таких відновників, як: $FeSO_4$, Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$ та ін.

У деяких випадках як окиснювач застосовується титрований розчин йоду. Наприклад, для визначення тіосульфату:





Як індикатор використовують крохмаль. Крохмаль із йодом утворює складні сполуки синього кольору, тому титрування йодом ведуть у присутності крохмалю до появи слабо-синього забарвлення розчину.

Об'ємний аналіз вимагає:

- точного виміру об'ємів розчинів, що реагують;
- наявності робочого титрованого розчину, яким проводиться титрування і концентрація якого точно відома;
- наявності придатного індикатора.

Для точного виміру об'ємів використовують частіше за все бюретки ємністю 50, 25 або 5 мл, піпетки ємністю 50, 25, 20, 10 і 5 мл, мірні колби ємністю 1000, 500, 250, 200, 100 і 50 мл.

Концентрацію титрованих розчинів виражають одиницями нормальності або через титр.

Нормальність (нормальна концентрація) розчину вказує, яка кількість еквівалентів розчиненої речовини міститься в 1 літрі розчину. **Еквівалентом** називається така кількість речовини, яка з'єднується з одним молекулом атомів водню або заміщає таку саму кількість атомів водню. Маса еквіваленту в грамах називається **еквівалентною масою речовини**.

Еквівалентну масу елемента можна розрахувати за рівнянням

$$E = \frac{A}{n}, \quad (10.2)$$

де E – еквівалентна маса елемента, г/екв.;

A – атомна маса елемента, г/атом;

n – зміна валентності елемента в цій реакції.

Еквівалентна маса кислоти дорівнює

$$E_k = \frac{M}{n}, \quad (10.3)$$

де E_k – еквівалентна маса кислоти, г/екв.;

M – мольна маса кислоти, г/моль;

n – кількість атомів водню в молекулі кислоти.

Еквівалентну масу солі можна розрахувати за рівнянням

$$E_C = \frac{M}{n}, \quad (10.4)$$

де E_C – еквівалентна маса солі г/екв.;

M – мольна маса солі, г/моль;

n – загальна кількість валентностей іонів металів, що входять до складу солі.

Наприклад, еквівалентна маса $E(\text{NaHCO}_3) = 84/1 = 84 \text{ г/екв.}$, а еквівалентна маса $E(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106/2 = 53 \text{ г/екв.}$

Якщо відома нормальність (нормальна концентрація) розчину, то можна визначити *титр розчину* за робочою (розчиненою) речовиною:

$$T = \frac{C_n \cdot E}{1000}, \quad (10.5)$$

де T – титр розчину, г/мл;

C_n – нормальність розчину, екв./л;

E – еквівалентна маса розчиненої речовини, г/екв.

В об'ємному аналізі широко використовується співвідношення

$$C_{n1}V_1 = C_{n2}V_2, \quad (10.6)$$

яке встановлює, що добуток об'єму титрованого розчину на його нормальність дорівнює добуткові об'єму розчину, що досліджується, на його нормальність.

Якщо відомі об'єм і нормальність титрованого розчину, який витрачено на титрування відомого об'єму розчину, що досліджується, можна обчислити нормальність останнього за рівнянням

$$C_{nx}V_x = C_{nr}V_r, \quad (10.7)$$

де C_{nr} – нормальність титрованого розчину, екв./л;

C_{nx} – нормальність розчину, що досліджується, екв./л;

V_r – об'єм титрованого розчину, що пішов на титрування розчину, що досліджується, мл;

V_x – об'єм розчину речовини, що досліджується, взятий для титрування, мл.

Звідси нормальність розчину речовини, що досліджується, можна визначити за рівнянням

$$C_{\text{нх}} = \frac{C_{\text{нр}} V_{\text{р}}}{V_{\text{х}}}. \quad (10.8)$$

Якщо нормальність відома, то можна обчислити титр розчину, що досліджується:

$$T_{\text{х}} = \frac{C_{\text{нх}} E_{\text{х}}}{1000}, \quad (10.9)$$

де $T_{\text{х}}$ – титр розчину, що досліджується, г/мл;

$C_{\text{нх}}$ – нормальність розчину, що досліджується, екв./л;

$E_{\text{х}}$ – еквівалентна маса речовини, що досліджується, г/екв.

Маса речовини, що досліджується, дорівнює добутку титру розчину на об'єм розчину речовини, яка досліджується:

$$m_{\text{х}} = T_{\text{х}} V. \quad (10.10)$$

Звідси процентний вміст речовини, що досліджується, у дослідному матеріалі можна розрахувати за рівнянням:

$$\% \omega = \frac{100 m_{\text{х}}}{a} = \frac{100 T_{\text{х}} V}{a}, \quad (10.11)$$

де $\% \omega$ – масовий відсоток речовини, що досліджується, у дослідному матеріалі;

$m_{\text{х}}$ – маса речовини, що досліджується, г;

$T_{\text{х}}$ – титр розчину, що досліджується, г/мл;

V – об'єм розчину речовини, що досліджується, мл;

a – наважка речовини, що досліджується, г.

Об'ємний аналіз складається загалом з таких операцій:

- взяття наважки;
- розчинення наважки;
- доведення об'єму розчину до певного відомого значення;
- титрування.

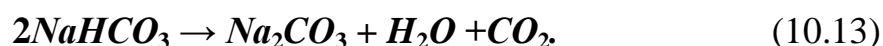
Об'ємний аналіз досить швидкий, але має порівняно невелику точність. Він широко застосовується для визначення хімічного складу чорних та кольорових

металів, а також різноманітних інших матеріалів, наприклад, для визначення вмісту карбонату і бікарбонату натрію при їх сумісній присутності.

Кристалічна сода $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ і безводна сода Na_2CO_3 під дією вологи і вуглекислого газу частково реагують з утворенням бікарбонату натрію $NaHCO_3$:

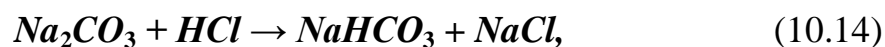


Бікарбонат натрію, або питна сода, $NaHCO_3$ на повітрі частково розкладається з виділенням вуглекислого газу:



Питна сода містить до 4,5 % Na_2CO_3 . Тому в лабораторіях досить часто доводиться визначати хімічний склад безводної соди Na_2CO_3 і питної соди $NaHCO_3$ при їх сумісній присутності.

Визначення карбонату і бікарбонату натрію при їх сумісній присутності засновано на титруванні соляною кислотою спочатку карбонату натрію (при присутності фенолфталеїну):



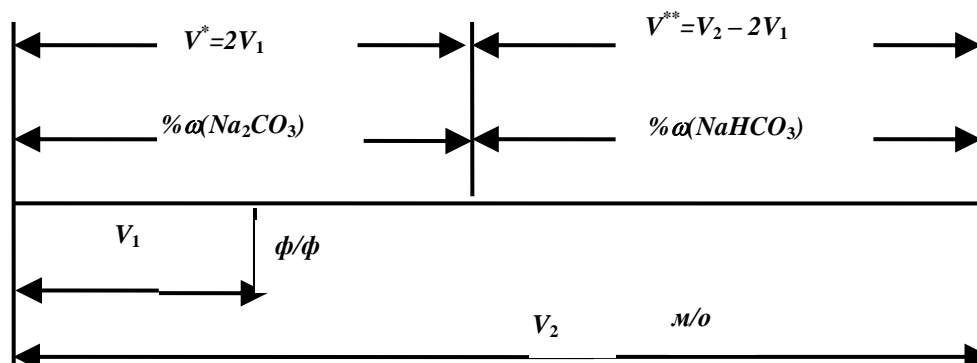
а потім бікарбонату, який утворився з Na_2CO_3 за рівнянням (10.12), а також бікарбонату, який знаходився раніше в суміші (при присутності метилоранжу):



Після завершення реакції (10.14) pH розчину дорівнюватиме 8,31 (у цей момент розчин буде містити тільки $NaHCO_3$), фенолфталеїн набуває блідо-рожевого забарвлення. Кількість мілілітрів соляної кислоти V_1 , яка пішла на титрування розчину суміші карбонату і бікарбонату з фенолфталеїном, еквівалентна половинній кількості карбонату натрію.

Після закінчення другої реакції (10.15) бікарбонат перетворюється на $NaCl$ і pH розчину дорівнюватиме 3,85, на що вказує зміна забарвлення метилоранжу з жовтого на рожеве. Об'єм соляної кислоти, який пішов на титрування бікарбонату натрію, еквівалентний другій половині кількості карбонату і кількості бікарбонату, що знаходилась раніше в суміші.

З наведеного рисунка 10.1 видно, що на титрування карбонату натрію пішло соляної кислоти $V^* = 2V_1$ мілілітрів, а на титрування бікарбонату натрію, який знаходився в початковій пробі, пішло $V^{**} = V_2 - 2V_1$ мілілітрів соляної кислоти.



$\% \alpha(Na_2CO_3)$ – масовий відсоток карбонату натрію в суміші;

$\% \alpha(NaHCO_3)$ – масовий відсоток бікарбонату натрію в суміші;

V_1 – об'єм HCl , що пішов на титрування першої половини карбонату;

V_2 – об'єм HCl , що пішов на титрування суміші карбонату і бікарбонату

Рисунок 10.1 – Титрування соляною кислотою суміші карбонату і бікарбонату

Головний недолік цього аналізу полягає у важкості точного визначення першої еквівалентної точки титрування, тобто кінцевої точки титрування в присутності фенолфталеїну. Кращі результати одержують титруванням зі «свідком». У якості «свідка» застосовують щойно виготовлений розчин чистого бікарбонату натрію.

Порядок проведення експерименту

На аналітичних вагах зважують 1 г суміші карбонату і бікарбонату натрію. Наважку суміші переносять у мірну колбу ємністю $V_K = 250$ мл і розчиняють у 80...100 мл дистильованої води, позбавленої вуглекислого газу, а потім додають дистильованої води до мітки колби. Розчин добре перемішують.

Бюретку промивають дистильованою водою, а потім робочим розчином соляної кислоти HCl . Бюретку заповнюють робочим розчином HCl до нуля.

До мірного циліндра наливають 25 мл щойно виготовленого розчину $NaHCO_3$ і переносять його до конічної колби ємністю 250 мл. Додають до нього 2...3 краплі фенолфталеїну. Приготований «свідок» поміщають поруч із бюреткою.

Беруть піпеткою $V = 25 \text{ мл}$ приготованого розчину суміші карбонату і бікарбонату і переносять в іншу конічну колбу ємністю 250 мл, додають до нього 2...3 краплі фенолфталеїну.

Титрують розчин **0,1н** розчином соляної кислоти доти, поки забарвлення розчину не стане цілком однаковим з забарвленням «свідка». Відзначають об'єм розчину $HCl - V_1$, що пішов на титрування Na_2CO_3 .

Потім у цей розчин додають 1...2 краплі метилоранжу (розчин набуває жовтого забарвлення) і продовжують титрування соляною кислотою до переходу жовтого забарвлення в слабо-рожеве. Зазначають об'єм розчину $HCl - V_2$, що пішов на титрування суміші $NaHCO_3$ і Na_2CO_3 .

Титрування розчину суміші карбонату і бікарбонату натрію повторюють 2...3 рази. Результати титрування заносять до таблиці 10.3.

Таблиця 10.3 – Об'єм розчину соляної кислоти, що пішов на титрування суміші карбонату і бікарбонату натрію

№ п/п	Об'єм HCl для титрування, мл			
	з ф/ф V_1	з м/о V_2	Na_2CO_3 $V_{HCl}^* = 2V_1$	$NaHCO_3$ $V_{HCl}^{**} = V_2 - 2V_1$
1				
2				
3				
4				

Порядок оформлення звіту

1. Під час підготовки до лабораторної роботи необхідно оформити заготовку звіту (див. дод. А). При відсутності заготовки звіту студент не допускається до виконання лабораторної роботи. Заготовка звіту оформлюється на окремих аркушах і повинна **обов'язково** містити назву роботи, мету роботи, стислий хід виконання експерименту і таблицю 10.3 (або таблицю А.10.1 додатка А), до якої будуть заноситися дослідні дані.

2 Заповнити таблицю експериментальними даними.

3 Обчислити нормальність розчину Na_2CO_3 за рівнянням

$$C_n(Na_2CO_3) = \frac{C_{nHCl} \cdot V_{HCl}^*}{V}, \quad (10.16)$$

де C_{nHCl} – нормальність розчину соляної кислоти, $C_{nHCl} = 0,1 \text{ екв./л}$;

V_{HCl}^* – об'єм **0,1н** розчину соляної кислоти, що пішов на титрування карбонату натрію Na_2CO_3 – $V_{\text{HCl}}^* = 2V_1$;

V – об'єм розчину суміші карбонату і бікарбонату, який було відібрано для титрування, $V = 25$ мл.

4 Обчислити нормальність розчину NaHCO_3 за рівнянням

$$C_{\text{н}}(\text{NaHCO}_3) = \frac{C_{\text{нHCl}} \cdot V_{\text{HCl}}^{**}}{V}, \quad (10.17)$$

де $C_{\text{нHCl}}$ – нормальність розчину соляної кислоти, $C_{\text{нHCl}} = 0,1$ екв./л;

V_{HCl}^{**} – об'єм **0,1н** розчину соляної кислоти, що пішов на титрування бікарбонату натрію NaHCO_3 , який знаходився в початковій пробі, – $V_{\text{HCl}}^{**} = V_2 - 2V_1$;

V – об'єм розчину суміші карбонату і бікарбонату, який було відібрано для титрування, $V = 25$ мл.

5 Обчислити титр розчину Na_2CO_3 :

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot E(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000}, \quad (10.18)$$

де $E(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – еквівалентна маса карбонату натрію, яку розраховують за рівнянням (10.4).

6 Обчислити титр розчину NaHCO_3 :

$$T(\text{NaHCO}_3) = \frac{C_{\text{н}}(\text{NaHCO}_3) \cdot E(\text{NaHCO}_3)}{1000}, \quad (10.19)$$

де $E(\text{NaHCO}_3)$ – еквівалентна маса бікарбонату натрію, яку розраховують за рівнянням (10.4).

7 Обчислити маси NaHCO_3 і Na_2CO_3 у вихідної наважці:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = T(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{к}}, \quad (10.20)$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = T(\text{NaHCO}_3) \cdot V_{\text{к}}, \quad (10.21)$$

де $V_{\text{к}}$ – об'єм мірної колби, в якій готували розчин суміші карбонату і бікарбонату, $V_{\text{к}} = 250$ мл.

8 Обчислити масовий відсоток NaHCO_3 і Na_2CO_3 у суміші:

$$\% \omega (\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{100 m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{a}, \quad (10.22)$$

$$\% \omega (\text{NaHCO}_3) = \frac{100 m(\text{NaHCO}_3)}{a}, \quad (10.23)$$

де a – наважка суміші карбонату і бікарбонату натрію.

9 Зробити висновки щодо вмісту карбонату і бікарбонату натрію в суміші.

Контрольні питання

- 1 У чому полягає принцип об'ємного аналізу?
- 2 Які переваги має об'ємний метод аналізу?
- 3 Які недоліки має об'ємний метод аналізу?
- 4 Що вказує титр розчину?
- 5 Що називається титруванням?
- 6 Що розуміють в об'ємному аналізі під еквівалентною точкою?
- 7 Яку роль в об'ємнім аналізі відіграє індикатор?
- 8 Які індикатори ви знаєте?
- 9 У чому полягає принцип дії кислотно-лужних індикаторів?
- 10 Що розуміють під інтервалом переходу індикатора?
- 11 Які головні операції існують в об'ємному аналізі?
- 12 Які реакції відбуваються під час визначення вмісту карбонату і бікарбонату при їх сумісній присутності?
- 13 Як пов'язані між собою титр та нормальність розчину?
- 14 Що вказує нормальність розчину?
- 15 Наведіть розрахунок еквівалентних мас різних класів речовин.
- 16 Як знайти еквівалентну масу речовини?

ЛІТЕРАТУРА

1. **Поляков, О. Є.** Скорочений курс лекцій з фізичної хімії / О. Є. Поляков, А. А. Кузнєцов, А. П. Авдєєнко – Краматорськ : ДДМА, 2002. – 312 с. – ISBN 5-7763-1840-8.
2. **Киреев, В. А.** Курс физической химии / В. А. Киреев. – М. : Химия, 1975. – 688 с.
3. **Посыпайко, В. И.** Аналитическая химия и технический анализ / В. И. Посыпайко, Н. А. Васина. – М. : Высшая. школа, 1979. – 384 с.
4. **Жуховицкий, А. А.** Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М. : Metallurgia, 1987. – 775 с.
5. The NBS tables of chemical thermodynamic properties / D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Baily, K. L. Churney, R. L. Nuttall // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1982. – Vol. 11, Suppl. 2. – 407 p.
6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – Л. : Химия, 1974. – 216 с.
7. **Лидин, Р. А.** Справочник по неорганической химии / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. – М. : Химия, 1987. – 320 с.
8. **Гороновский, И. Т.** Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некрячу – К. : Наукова думка, 1987. – 832 с.
9. **Лурье, Ю. Ю.** Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1971. – 456 с.
10. **Никольский, Б. П.** Справочник химика. В 7 т. Т. 3 : Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / Б. П. Никольский. – М. : Химия, 1965. – 1008 с.
11. **Авдєєнко, А. П.** Посібник-довідник до лекційного курсу «Фізична хімія» / А. П. Авдєєнко, А. А. Кузнєцов, О. Є. Поляков. – Краматорськ : ДДМА, 1999. – 190 с.

Додаток А
Звіти про лабораторні роботи
Лабораторна робота 1
ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОЄМНОСТІ МЕТАЛУ

Мета роботи

Порядок проведення експерименту

1 – ; 2 – ;

3 –

Рисунок А.1.1 – Калориметр КЛ-І

Таблиця А.1.1 – Експериментальні дані для визначення теплоємності заліза

Показник, його позначення	Одиниці виміру	Чисельне значення
Стала калориметра, K	Дж/К	$K=$
Маса залізного еталона, m	кг	$m=$
Температура залізного еталона, t_1	°С	$t_1=$
Початкова температура води в калориметрі, $t_{п}$	°С	$t_{п}=$
Кінцева температура води в калориметрі, $t_{к}$	°С	$t_{к}=$
Зміна температури води в калориметрі, Δt	°С	$\Delta t=$

Визначення експериментального значення середньої *питомої теплоємності* заліза за рівнянням $\overline{c_p^{\text{експ}}} = \frac{K(t_k - t_{п})}{m(t_1 - t_k)}$

$$\overline{c_p^{\text{експ}}} =$$

Визначення теоретичного значення середньої *мольної теплоємності* заліза за рівнянням $\overline{C_p} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (17,24 + 24,77 \cdot 10^{-3} T) dT$, якщо

$$T_1 = t_{п} + 273,15; \quad T_2 = t_1 + 273,15.$$

$$\overline{C_p^{\text{теор}}} =$$

Визначення теоретичного значення *питомої теплоємності* заліза

$$\overline{c_p^{\text{теор}}} =$$

Визначення абсолютної похибки експерименту $\Delta \bar{c}_p = \bar{c}_p^{\text{експ}} - \bar{c}_p^{\text{теор}}$

$$\Delta \bar{c}_p =$$

Визначення відносної похибки експерименту $\% \Delta \bar{c}_p = \frac{100 \cdot \Delta \bar{c}_p}{\bar{c}_p^{\text{теор}}}$

$$\% \Delta \bar{c}_p =$$

Висновки

Лабораторна робота 2
ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ РОЗЧИНЕННЯ СОЛІ

Мета роботи

Порядок проведення експерименту

1 – ; 2 – ;
3 – ; 4 – ;
5 – ; 6 – ;
7 – ; 8 – ;
9 – ; 10 – ;

Рисунок А.2.1 – Калориметр

Таблиця А.2.1 – Дані калориметричного дослідження для визначення теплоти розчинення солі

Речовина	Температура, °С		Зміна температури Δt , °С
	початкова $t_{п}$	кінцева $t_{к}$	
$Na_2HPO_4 \times 12H_2O$			
Na_2HPO_4			

Визначення теплоти розчинення кристалогідрату $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ за рівнянням $Q_p = \frac{K M (t_k - t_n)}{m}$

$$Q_p =$$

Визначення теплоти розчинення безводної солі Na_2HPO_4 за рівнянням $Q_6 = \frac{K M (t_k - t_n)}{m}$

$$Q_6 =$$

Визначення теплоти гідратації безводної солі за рівнянням $Q_r = Q_6 - Q_p$

$$Q_r =$$

Висновки

Лабораторна робота 3
ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ СПЛАВІВ

Мета роботи

Порядок проведення експерименту

Таблиця А.3.1 – Зміна температури при охолодженні олова, свинцю та їх сплавів

Час від початку охолодження розплаву, хв	Температура, °С					
	Номер сплаву					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
0,0						
0,5						
1,0						
1,5						
2,0						
2,5						
3,0						
3,5						
4,0						
4,5						
5,0						
5,5						
6,0						
6,5						
7,0						
7,5						
8,0						
8,5						
9,0						
9,5						
10,0						
10,5						
11,0						
11,5						
12,0						
12,5						
13,0						

Висновки

Лабораторна робота 4
ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ РЕАКЦІЇ

Мета роботи

Порядок проведення експерименту

Таблиця А.4.1 – Результати титрування

Номер проби	Час відбору проби, хв	Об'єм розчину $Na_2S_2O_3$, мл
1	5	
2	10	
3	15	
4	20	
5	25	

Визначення *рівноважної молярної концентрації* йоду в розчині

$$C_{I_2} = C_{Na_2S_2O_3} \frac{V_1}{2V_2}$$

$$C_{I_2} =$$

Визначення *рівноважної концентрації* Fe^{2+} за рівнянням

$$C_{Fe^{2+}} = 2C_{I_2} \cdot$$

$$C_{Fe^{2+}} =$$

Визначення *початкової концентрації* $FeCl_3$

$$C_{FeCl_3} = C_0 \frac{V_{FeCl_3}}{V_{FeCl_3} + V_{KI}}$$

$$C_{FeCl_3} =$$

Визначення *рівноважної концентрації іонів* Fe^{3+} за рівнянням

$$C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - 2C_{I_2}$$

$$C_{Fe^{3+}} =$$

Визначення *початкової концентрації* KI за формулою

$$C_{\text{KI}} = C_0 \frac{V_{\text{KI}}}{V_{\text{FeCl}_3} + V_{\text{KI}}}$$

$$C_{\text{KI}} =$$

Визначення *рівноважної концентрації іонів I⁻* за формулою

$$C_{\text{I}^-} = C_{\text{KI}} - 2C_{\text{I}_2}$$

$$C_{\text{I}^-} =$$

Визначення *константи рівноваги реакції* за рівнянням

$$K_c = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{I}_2}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot C_{\text{I}^-}^2}$$

$$K_c =$$

Визначення *зміни енергії Гельмгольца реакції* за рівнянням

$$\Delta F = -R T \ln K_c$$

$$\Delta F =$$

Висновки

Лабораторна робота 5
ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА РОЗПОДІЛУ ТРЕТЬОГО
КОМПОНЕНТА МІЖ ДВОМА РІДИНАМИ

Мета роботи

Порядок проведення експерименту

Таблиця А.5.1 – Коефіцієнт розподілу йоду між CCl_4 та водою

№	Об'єм, мл		$V(Na_2S_2O_3)$, мл		Коефіцієнт розподілу K_D
	V_{H_2O}	V_{CCl_4}	до розподілу, V_1	після розподілу, V_2	
1	100				
2	100				
3	100				
4	100				

Визначення *коефіцієнта розподілу* йоду між CCl_4 та водою за рівнянням

$$K_D = \frac{V_{H_2O}(V_1 - V_2)}{V_{CCl_4}V_2}$$

$$K_D^1 =$$

$$K_D^2 =$$

$$K_D^3 =$$

$$K_D^4 =$$

$$K_D^{сер} =$$

Висновки

Лабораторна робота 6
ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ ТА КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ
ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Мета роботи

Порядок проведення експерименту

1 – ; 2 – ;
3 – ; 4 – ;
5 – ; 6 – ;

*Рисунок А.6.1 – Посудина для вимірів електричного опору
розчину електроліту*

Таблиця А.6.1 – Ступінь та константа дисоціації оцтової кислоти

C_H , г екв/л	χ , См/м	λ_V , См·м ² /кекв	α_V	K_d , г·екв/л
0,1				
0,2				
0,5				

Визначення *еквівалентної електропровідності* розчинів: $\lambda_V = \frac{\chi}{C_H}$.

$$\lambda_{V1} =$$

$$\lambda_{V2} =$$

$$\lambda_{V3} =$$

Визначення *ступеня дисоціації* оцтової кислоти: $\alpha_V = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty}$.

$$\alpha_{V1} =$$

$$\alpha_{V2} =$$

$$\alpha_{V3} =$$

Визначення *константи дисоціації* оцтової кислоти: $K_d = \frac{C\alpha_v^2}{1 - \alpha_v}$

$$K_{d1} =$$

$$K_{d2} =$$

$$K_{d3} =$$

Висновки

Лабораторна робота 7
ВИЗНАЧЕННЯ РОЗЧИННОСТІ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ

Мета роботи

Порядок проведення експерименту

Таблиця А.7.1 – Експериментальні дані про визначення розчинності карбонату кальцію

№	$V_{\text{НСІ}}$, мл	$C_{\text{н}}^1$, г·екв/л	χ , см/м	$C_{\text{н}}^2$, г·екв/л	P , г/100г
1					$P^1 =$ $P^2 =$
2					
3					

Розрахунок нормальності насиченого розчину карбонату кальцію $C_{\text{н}}^1$ за результатами титрування за рівнянням

$$C_{\text{н}}(\text{CaCO}_3) = \frac{C_{\text{н}}(\text{HCl}) V(\text{HCl})}{V(\text{CaCO}_3)}$$

$$C_{\text{н}}^1(\text{CaCO}_3) =$$

Розрахунок молярності насиченого розчину карбонату кальцію C^1 за рівнянням $C(\text{CaCO}_3) = 2 C_{\text{н}}(\text{CaCO}_3)$

$$C^1(\text{CaCO}_3) =$$

Розрахунок розчинності P^1 карбонату кальцію за рівнянням $P = \frac{MC_{\text{м}}}{10}$

$$P^1 =$$

Розрахунок добутку розчинності DP^1 карбонату кальцію за рівнянням $DP_{\text{CaCO}_3} = C^2$

$$DP^1 =$$

Розрахунок нормальності насиченого розчину карбонату кальцію C_n^2 за результатами вимірювання опору насиченого розчину за рівнянням

$$C_n = \frac{\chi}{\lambda_{нас}}$$

якщо $\lambda_{нас}(CaCO_3) = 59,5 + 69,3 = 128,8$ (См·см²/екв).

$$C_n^2(CaCO_3) =$$

Розрахунок молярності насиченого розчину карбонату кальцію C^2 за рівнянням $C(CaCO_3) = 2C_n(CaCO_3)$

$$C^2(CaCO_3) =$$

Розрахунок розчинності P^2 карбонату кальцію за рівнянням $P = \frac{MC_m}{10}$

$$P^2 =$$

Розрахунок добутку розчинності $DP^2(CaCO_3)$ за рівнянням $DP_{CaCO_3} = C^2$

$$DP^2 =$$

Висновки

Лабораторна робота 8
ВИЗНАЧЕННЯ ПОТЕНЦІАЛУ ЕЛЕКТРОДА ТА ЕРС
ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА

Мета роботи

Порядок проведення експерименту

1 – ; 2 – ;
3 – ; 4 – ;
5 – ; 6 –

Рисунок А.8.1 – Схема гальванічного елемента

Таблиця А.8.1 – ЕРС гальванічних елементів

№	Гальванічний елемент	ЕРС елемента, В		Похибка досліду	
		$E_{\text{експ.}}$	$E_{\text{теор.}}$	абсолютна	відносна
1	$Zn/ZnSO_4(1M)//CuSO_4(1M)/Cu$				
2	$Zn/ZnSO_4(0,1M)//CuSO_4(1M)/Cu$				
3	$Zn/ZnSO_4(1M)//CuSO_4(0,1M)/Cu$				

Температура навколишнього середовища в лабораторії – _____.

Стандартні потенціали електродів (дод. Г)

$$\varphi^{\circ}_{Cu} =$$

$$\varphi^{\circ}_{Zn} =$$

Визначення розрахункових значень ЕРС гальванічних елементів 1...3 за рівнянням

$$E = \varphi^{\circ}_{Cu} - \varphi^{\circ}_{Zn} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}.$$

$$E_{1 \text{ теор.}} =$$

$$E_{2 \text{ теор.}} =$$

$$E_{3 \text{ теор.}} =$$

Розрахунок абсолютної похибки ЕРС за рівнянням $\Delta E = E_{\text{експ}} - E_{\text{теор.}}$.

$$\Delta E_1 =$$

$$\Delta E_2 =$$

$$\Delta E_3 =$$

Розрахунок відносної похибки ЕРС за рівнянням $\%E = \frac{100|\Delta E|}{E_{\text{теор}}}$.

$$\%E_1 =$$

$$\%E_2 =$$

$$\%E_3 =$$

Таблиця А.8.2 – Визначення ЕРС і потенціалів електродів, В

№	Гальванічний елемент	ЕРС	Потенціал		Відносна похибка
		$E_{\text{експ.}}$	$\varphi_{\text{експ}}$	$\varphi_{\text{теор}}$	
4	Zn/ZnSO ₄ (1M)//KCl(нас) AgCl,Ag				
5	Zn/ZnSO ₄ (0,1M)//KCl(нас) AgCl,Ag				
6	Ag,AgCl KCl(нас)//CuSO ₄ (1M)/Cu				
7	Ag,AgCl KCl(нас)//CuSO ₄ (0,1M)/Cu				

Розрахунок потенціалу хлорсрібного електрода $\varphi_{\text{х.с.е}}$ за рівнянням

$$\varphi_{\text{х.с.е}} = 0,222234 - 6,4 \times 10^{-4} (t - 25) - 3,2 \times 10^{-6} (t - 25)^2$$

$$\varphi_{\text{х.с.е}} =$$

Визначення експериментального потенціалу **цинкового електрода** за рівнянням $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{х.с.е.}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{х.с.е}}$

Елемент № 4

$$\varphi_{\text{Zn}}^{\text{експ.}} =$$

Елемент № 5

$$\varphi_{\text{Zn}}^{\text{експ.}} =$$

Розрахунок теоретичного потенціалу цинкового електрода за рівнянням

$$\varphi_{\text{Zn}} = \varphi^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Елемент № 4

$$\varphi^{\text{теор.}}_{\text{Zn}} =$$

Елемент № 5

$$\varphi^{\text{теор.}}_{\text{Zn}} =$$

Визначення абсолютної похибки експерименту за рівнянням

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{експ}} - \varphi_{\text{теор.}}$$

Елемент № 4

$$\Delta\varphi_{\text{Zn}} =$$

Елемент № 5

$$\Delta\varphi_{\text{Zn}} =$$

Визначення відносної похибки експерименту за рівнянням

$$\% \varphi = \frac{100 |\Delta\varphi|}{\varphi_{\text{теор.}}}$$

Елемент № 4

$$\% \varphi_{\text{Zn}} =$$

Елемент № 5

$$\% \varphi_{Zn} =$$

Визначення експериментального потенціалу *мідного електрода* за рівнянням $\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi_{x.c.e.} + E_{Cu^{2+}/x.c.e.}$

Елемент № 6

$$\varphi_{Cu}^{експ.} =$$

Елемент № 7

$$\varphi_{Cu}^{експ.} =$$

Розрахунок теоретичного потенціалу мідного електрода за рівнянням

$$\varphi_{Cu} = \varphi^{\circ}_{Cu} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Cu^{2+}}.$$

Елемент № 6

$$\varphi_{Cu}^{теор.} =$$

Елемент № 7

$$\varphi_{Cu}^{теор.} =$$

Визначення абсолютної похибки експерименту за рівнянням

$$\Delta\varphi = \varphi_{експ} - \varphi_{теор.}$$

Елемент № 6

$$\Delta\varphi_{\text{Cu}} =$$

Елемент № 7

$$\Delta\varphi_{\text{Cu}} =$$

Визначення відносної похибки експерименту за рівнянням

$$\% \varphi = \frac{100 |\Delta \varphi|}{\varphi_{\text{теор}}}.$$

Елемент № 6

$$\% \varphi_{\text{Cu}} =$$

Елемент № 7

$$\% \varphi_{\text{Cu}} =$$

Розрахнок ЕРС елемента Даніеля-Якобі за рівнянням $E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}$.

$$E =$$

Висновки

Лабораторна робота 9
ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Мета роботи

Порядок проведення експерименту

Таблиця А.9.1 – Константи швидкості реакції йодування ацетону

Час від початку реакції, хв	Об'єм розчину $Na_2S_2O_3$, мл	Початкова концентрація ацетону $C_{\text{ац}}^0$, моль/л	Початкова концентрація іонів водню $C_{\text{H}^+}^0$, моль/л	Зміна концентрації C_x , моль/л	Константа швидкості реакції, k
Дослід 1 при температурі $t_1 = \text{---}^\circ\text{C}$.					
				–	–
Дослід 2 при температурі $t_2 = \text{---}^\circ\text{C}$.					
				–	–

Визначення початкової концентрації ацетону за рівнянням

$$C_{\text{ац}}^0 = C_{\text{ац}} \frac{25}{V_{\text{колби}}}$$

$$C_{\text{ац}}^0 =$$

Визначення початкової концентрації іонів водню за рівнянням

$$C_{\text{H}^+}^0 = C_{\text{H}^+} \frac{25}{V_{\text{колби}}}$$

$$C_{\text{H}^+}^0 =$$

Розрахунок зміни концентрації ацетону C_{xt} через 10, 20, 30 хвилин після початку реакції за рівнянням

$$C_{xt} = \frac{V_0 - V_t}{25} \frac{C_n(Na_2S_2O_3)}{2}$$

При температурі $t_1 = \text{_____} \text{ } ^\circ\text{C}$:

$$C_{X_{10}} =$$

$$C_{X_{20}} =$$

$$C_{X_{30}} =$$

При температурі $t_2 = \text{_____} \text{ } ^\circ\text{C}$:

$$C_{X_{10}} =$$

$$C_{X_{20}} =$$

$$C_{X_{30}} =$$

Розрахунок константи швидкості реакції йодування ацетону за рівнянням

$$k = \frac{1}{t (C_{\text{ац}}^0 + C_{\text{H}^+}^0)} \ln \frac{C_{\text{ац}}^0 (C_{\text{H}^+}^0 + C_X)}{C_{\text{H}^+}^0 (C_{\text{ац}}^0 - C_X)}$$

При температурі $t_1 = \text{_____} \text{ } ^\circ\text{C}$:

$$k_{10} =$$

$$k_{20} =$$

$$k_{30} =$$

При температурі $t_2 = \text{_____} \text{ } ^\circ\text{C}$:

$$k_{10} =$$

$$k_{20} =$$

$$k_{30} =$$

Розрахунок середніх констант швидкості реакції йодування ацетону.

При температурі $t_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ °C:

$$k_{\text{ср}} =$$

При температурі $t_2 = \underline{\hspace{2cm}}$ °C:

$$k_{\text{ср}} =$$

Розрахунок енергії активації реакції йодування ацетону за рівнянням

$$E^* = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$E^* =$$

Висновки

Лабораторна робота 10
ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КАРБОНАТУ І БІКАРБОНАТУ НАТРИЮ
ПРИ ЇХ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ

Мета роботи

Порядок проведення експерименту

Таблиця А.10.1 – Об'єм розчину соляної кислоти, який витратився на титрування суміші карбонату і бікарбонату натрію

№ п/п	Об'єм HCl , який витратився на титрування, мл			
	з ф/ф V_1	з м/о V_2	Na_2CO_3 , $V_{HCl}^* = 2V_1$	$NaHCO_3$, $V_{HCl}^{**} = V_2 - 2V_1$
1				
2				
3				
4				

Розрахунок нормальності розчину Na_2CO_3 за рівнянням

$$C_H(Na_2CO_3) = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}^*}{V}$$

$$C_H(Na_2CO_3) =$$

Розрахунок нормальності розчину $NaHCO_3$ за рівнянням

$$C_H(NaHCO_3) = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}^{**}}{V}$$

$$C_H(NaHCO_3) =$$

Розрахунок титру розчину Na_2CO_3 за рівнянням

$$T(Na_2CO_3) = \frac{C_H(Na_2CO_3) \cdot E(Na_2CO_3)}{1000}$$

$$T(Na_2CO_3) =$$

Розрахунок титру розчину $NaHCO_3$ за рівнянням

$$T(NaHCO_3) = \frac{C_n(NaHCO_3) \cdot E(NaHCO_3)}{1000}.$$

$$T(NaHCO_3) =$$

Розрахунок маси $NaHCO_3$ і Na_2CO_3 у вихідної наважці за рівняннями:

$$m(Na_2CO_3) = T(Na_2CO_3) \cdot V_k,$$

$$m(NaHCO_3) = T(NaHCO_3) \cdot V_k.$$

$$m(Na_2CO_3) =$$

$$m(NaHCO_3) =$$

Розрахунок масового відсотка $NaHCO_3$ і Na_2CO_3 у суміші за рівняннями:

$$\% \omega (Na_2CO_3) = \frac{100 m(Na_2CO_3)}{a},$$

$$\% \omega (NaHCO_3) = \frac{100 m(NaHCO_3)}{a}.$$

$$\% \omega (Na_2CO_3) =$$

$$\% \omega (NaHCO_3) =$$

Висновки

Додаток Б
Деякі фізико-хімічні константи

Таблиця Б.1

Константа	
Назва	Величина
Авогадро число, N_A	$6,022 \times 10^{23}$ моль ⁻¹
Больцмана стала, k	$1,381 \times 10^{-23}$ Дж/К
Стандартний тиск	101 325 Па
Об'єм 1 моля ідеального газу при н.у.	22,41 дм ³ (л)
Планка стала, h	$6,626 \times 10^{-34}$ Дж·с
Температура плавлення льоду при н.у.	273,15 К
Універсальна газова стала, R	8,314 Дж/(моль·К)
Прискорення вільного падіння, g	9,807 м/с ²
Фарадея число, F	$9,648 \times 10^4$ Кл/моль

Додаток В

Деякі властивості логарифмів і інтегралів

Логарифмом числа N за основою a називається показник ступеня x , до якої потрібно звести a , щоб одержати число N . Або число x називається логарифмом числа N за основою a , якщо $a^x=N$. Позначення $\log_a N=x$.

Запис $\log_a N=x$ рівнозначний запису $a^x=N$.

Логарифми за основою e ($e = 2,71828047$) називають *натуральними логарифмами*. Замість $\log_e x$ заведено писати $\ln x$.

Запис $\log_e x=N$ рівнозначний запису $e^N=x$.

З логарифмами можна робити такі дії:

$$\log(ab) = \log a + \log b \qquad \log a^m = m \log a \qquad \log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

$$\log \sqrt[m]{a} = \frac{\log a}{m}$$

$$\log(a+b) \neq \log a + \log b.$$

Деякі невизначені інтеграли

$$\int 1 dx = x + C$$

$$\int k dx = kx + C$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln|x| + C$$

$$\int x dx = \frac{x^2}{2} + C$$

$$\int e^x dx = e^x + C$$

$$\int \sqrt{x} dx = \frac{2\sqrt{x^3}}{3} + C$$

$$\int a^x dx = \frac{a^x}{\ln a} + C$$

$$\int \sqrt[n]{x} dx = \frac{nx^{\frac{n}{n+1}}}{n+1} + C$$

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \quad (x \neq -1)$$

$$\int \frac{dx}{x^n} = \int x^{-n} dx = \frac{x^{-n+1}}{-n+1} + C = -\frac{1}{(n-1)x^{n-1}} + C$$

Додаток Г
Нормальні (стандартні) електродні потенціали при 298 К

Таблиця Г.1

Електрод	Електродна реакція	Потенціал E° , В
<i>Електроди, оборотні відносно катіона</i>		
Li / Li ⁺	Li ⁺ + 1e ⁻ = Li	-3,045
Rb / Rb ⁺	Rb ⁺ + 1e ⁻ = Rb	-2,925
K / K ⁺	K ⁺ + 1e ⁻ = K	-2,924
Cs / Cs ⁺	Cs ⁺ + 1e ⁻ = Cs	-2,923
Ba / Ba ²⁺	Ba ²⁺ + 2e ⁻ = Ba	-2,905
Sr / Sr ²⁺	Sr ²⁺ + 2e ⁻ = Sr	-2,888
Ca / Ca ²⁺	Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	-2,866
Na / Na ⁺	Na ⁺ + 1e ⁻ = Na	-2,714
Mg / Mg ²⁺	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	-2,363
Sc / Sc ³⁺	Sc ³⁺ + 3e ⁻ = Sc	-2,077
Be / Be ²⁺	Be ²⁺ + 2e ⁻ = Be	-1,847
Al / Al ³⁺	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1,660
Mn / Mn ²⁺	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	-1,179
Cr / Cr ²⁺	Cr ²⁺ + 2e ⁻ = Cr	-0,913
Zn / Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0,760
Fe / Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0,440
Cd / Cd ²⁺	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0,400
Co / Co ²⁺	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	-0,277
Ni / Ni ²⁺	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-0,250
Sn / Sn ²⁺	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0,136
Pb / Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0,126
H ₂ / H ⁺	2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂	0,000
Sb / Sb ³⁺	Sb ³⁺ + 3e ⁻ = Sb	+0,2
Bi / Bi ³⁺	Bi ³⁺ + 3e ⁻ = Bi	+0,23
Cu / Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+0,337
Hg / Hg ⁺	Hg ⁺ + 1e ⁻ = Hg	+0,788
Ag / Ag ⁺	Ag ⁺ + 1e ⁻ = Ag	+0,799
Pd / Pd ²⁺	Pd ²⁺ + 2e ⁻ = Pd	+0,987
Pt / Pt ²⁺	Pt ²⁺ + 2e ⁻ = Pt	+1,188
Au / Au ⁺	Au ⁺ + 1e ⁻ = Au	+1,692
<i>Електроди, оборотні відносно аніона</i>		
S / S ²⁻	S ²⁻ - 2e ⁻ → S	-0,447
O ₂ / OH ⁻	2H ₂ O + O ₂ + 4e ⁻ → 4OH ⁻	+0,401
I ₂ / I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ → 2I ⁻	+0,536
Cl ₂ / Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	+1,360
F ₂ / F ⁻	F ₂ + 2e ⁻ → 2F ⁻	+2,87

Продовження таблиці Г.1

Електрод	Електродна реакція	Потенціал E° , В
Каломельні електроди		
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl(0,1н.)	Hg ₂ Cl ₂ + 2e → 2Hg ⁰ + 2Cl ⁻	+0,334
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl(1н.)	Hg ₂ Cl ₂ + 2e → 2Hg ⁰ + 2Cl ⁻	+0,281
Hg / Hg ₂ Cl ₂ , KCl(нас.)	Hg ₂ Cl ₂ + 2e → 2Hg ⁰ + 2Cl ⁻	+0,242
Окислювально-відновні електроди		
Pt / Cr ²⁺ , Cr ³⁺	Cr ²⁺ → Cr ³⁺ + e	-0,408
Pt / Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺	Sn ⁴⁺ + 2e → Sn ²⁺	+0,15
Pt / хінгідрон	C ₆ H ₄ (OH) ₂ + 2e → C ₆ H ₄ O ₂ + 2H ⁺	+0,699
Pt / Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Fe ³⁺ + e → Fe ²⁺	+0,771
Pt / H ⁺ , O ₂	O ₂ + 4H ⁺ + 4e → 2H ₂ O	+1,229
Pt / Cr ₂ O ₇ ²⁻ , Cr ³⁺ , H ⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e → 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,33
Pt / Pb ²⁺ , PbO ₂ , H ⁺	PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e → Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+1,456
Електроди другого роду		
Pb / PbO, OH ⁻	Pb + 2OH ⁻ → PbO + H ₂ O + 2e	-0,578
Pb / PbSO ₄ , SO ₄ ²⁻	Pb + SO ₄ ²⁻ → PbSO ₄ + 2e	-0,356
Hg / HgO, OH ⁻	HgO + H ₂ O + 2e → Hg + 2OH ⁻	+0,098
Ag / AgCl, Cl ⁻	AgCl + e → Ag + Cl ⁻	+0,222
Hg / Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻	Hg ₂ Cl ₂ + 2e → 2Hg + 2Cl ⁻	+0,268
Hg / Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	Hg ₂ SO ₄ + 2e → 2Hg + SO ₄ ²⁻	+0,615

*Навчальне електронне видання
комбінованого використання*

Можна використовувати в локальному та мережному режимах

Один електронний диск (DVD-ROM)
Об'єм даних 1,56 Мб. Тираж 50 пр. Зам. № 6.

КОНОВАЛОВА Світлана Олексіївна

МАРЧЕНКО Інна Леонідівна

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

Посібник

для студентів технічних спеціальностей

Редагування і комп'ютерне верстання І. І. Дьякова

6/2019. Формат 60 × 84/16. Ум. друк. арк. 8,14.
Обл.-вид. арк. 4,05. Тираж 50 пр. Зам. № 6

Видавець і виготівник
Донбаська державна машинобудівна академія
84313, м. Краматорськ, вул. Академічна, 72.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 1633 від 24.12.2003