

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ПРАКТИКУМ ІЗ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

для студентів Інституту високих технологій

Автори:

О.В. Іщенко, В. Є. Діюк, Н. І. Усенко, С. В. Гайдай,
О. С. Роїк, А. В. Яцимирський, А. В. Вакалюк

Рецензенти:

д-р хім. наук, проф. І. О. Савченко

д-р хім. наук, с.н.с. О. Б. Логінова

*Рекомендовано до друку
вченою радою хімічного факультету
(протокол № 7 від 16 лютого 2022 року)*

*Ухвалено Науково-методичною радою
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
року*

1. ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ

Предмет термодинаміки. Система та її стани. Параметри та функції стану системи. Рівняння стану для однокомпонентної системи.

Внутрішня енергія. Закон збереження енергії для ізольованої системи. Перше начало термодинаміки. Теплота та робота для різних процесів. Ізохорний процес. Ізобарний процес, ентальпія. Теплоємність при сталому об'ємі (C_v) та при сталому тиску (C_p).

Термохімія. Тепловий ефект хімічної реакції. Закон **Гесса**. Теплоти утворення та горіння речовин, наслідки із закону **Гесса**. Стандартні ентальпії. Залежність теплових ефектів хімічної реакції від температури, формула **Кірхгофа**.

Ізотермічний процес розширення-стиснення для ідеального газу. Адіабатичний процес, рівняння адіабати, робота та зміна внутрішньої енергії в адіабатичному процесі.

Теплові машини. Цикл **Карно**. Інтенсивні та екстенсивні величини. Ентропія. Обчислення зміни ентропії в різних процесах. Ентропія змішування. Зміна ентропії в ізохорному та ізобарному процесах. Постулат **Планка**. Обчислення абсолютних ентропій. Фізичний зміст ентропії, ентропія як міра молекулярного хаосу.

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

Багатокомпонентні системи. Парціальні мольні величини та методи їх обчислення. Хімічний потенціал. Рівняння **Гіббса - Дюгема**.

Оборотні (рівноважні) та необоротні (нерівноважні, спонтанні) процеси. Умови рівноваги. Напрям процесів. Критерії самочинного перебігу спонтанних процесів. Друге начало термодинаміки. Філософські аспекти другого начала термодинаміки.

Лабораторна робота № 1.1

Визначення теплоти нейтралізації калориметричним методом

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

Методика проведення експерименту

Калориметрія є зручним і надійним методом визначення теплових ефектів реакції. В лабораторній роботі реалізовано варіант методики *адіабатичної* калориметрії. Це означає, що в ході експерименту створюються умови, за яких відсутній теплообмін калориметра із навколишнім середовищем. У цьому разі все тепло, що виділяється або поглинається в ході калориметричного експерименту витрачається виключно на зміну температури калориметричної системи. Якщо виміряти зміну температури Δt упродовж дослідів і знати теплоємність C_k калориметричної системи, можна розрахувати тепловий ефект досліджуваного процесу:

$$Q = C_k \Delta t \quad (1.1)$$

Якби експеримент проводився в ідеально адіабатичних умовах, температурна крива (зміна температури калориметра в часі) мала б вигляд, зображений на рис.1.1. З рисунка зрозуміло, як дослід поділяється на три періоди: попередній (ділянка АВ), основний (BC) і заключний (CD). На попередньому й заключному етапах не спостерігається дрейфу температурної кривої. Різниця температур визначається за графіком: $\Delta t = t_{\text{fin}} - t_{\text{st}}$.

Іноді неможливо повністю позбавитись теплообміну з навколишнім середовищем, тоді температурна крива може мати вигляд, зображений на рис.1.1б. На початковому і заключному етапах спостерігається дрейф температурної кривої, викликаний теплообміном між калориметром і навколишнім середовищем, що виникає із-за різниці температур між ними завдяки неповній теплоізоляції калориметра. Мінімізувати теплообмін можна, дотримуючись, щоб температура повітря в робочій кімнаті відрізнялась від температури калориметра не більше ніж на 1–2 °С. Якщо ж теплообміну не уникнути, слід вводити поправки на дрейф температури. Найпростіше це можна зробити графічним методом, схему якого наведено на рис.1.1б. Відрізок між температурами початку t_{st} та кінця t_{fin} основного етапу дослідів ділимо навпіл прямою КР. Вона перетинає ділянку BC в точці S, що відповідає

приблизній середині і за часом і за температурою основного етапу дослід. Через точку S проводимо вертикальну пряму, продовжуємо відрізки AB і CD до перетину з цією прямою, точки перетину позначимо E та F відповідно. Відрізок EF і дасть точну величину інтервалу Δt .

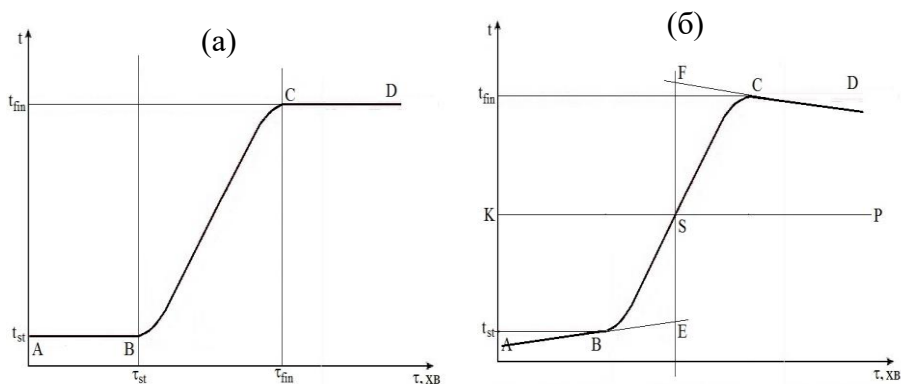


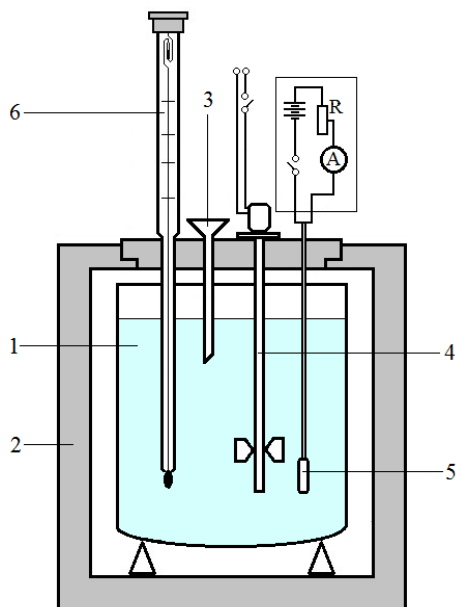
Рис.1.1 Хід температурної кривої калориметра:

(а) – за відсутності теплообміну із навколишнім середовищем; б) – за умови, що теплообміну уникнути не вдалося.

Практично в лабораторній роботі введення поправок вдається уникати, оскільки працюють з досить великим об'ємом рідини, що на початку дослід має температуру приміщення, в якому проводиться дослід. Принципову схему калориметричної установки зображено на рис.1.2. Калориметр є посудиною Дьюара (1), поміщеною в ізолюючу систему. Ізолююча система є повітряною оболонкою, що утворюється між стінками дьюару й іншої посудини, накритої теплоізолюючою кришкою (2). Через отвори кришки в дьюар вставлено лійку (3), мішалку (4), нагрівач (5) і термометр Бекмана (6).

Останній, на відміну від звичайних термометрів, має два резервуари ртуті: нижній, який поміщають у досліджуване середовище, і верхній, запасний. Резервуари з'єднані між собою довгим тонким капіляром. Наявність двох резервуарів дозволяє змінювати кількість ртуті в нижньому резервуарі та налаштовувати прилад на вимірювання в різних інтервалах температур. При цьому використовується термометр Бекмана для вимірювань не абсолютних значень температури, а змін температури в ході дослід, причому з великою точністю. Довга шкала

термометра розрахована на 5–6 °С, ціна поділки становить 0,01 °С, отже визначати зміни температури можна з великою точністю.



**Рис.1.2. Принципова
схема калориметра:**

- 1 – посудина Дьюара;
- 2 – додаткова теплоізолююча посудина;
- 3 – лійка;
- 4 – мішалка;
- 5 – нагрівач;
- 6 – термометр Бекмана.

Нагрівач вводиться для визначення теплоємності калориметричної системи C_K , яку називають ще **сталою калориметру**. Її вимірюють в окремих *калібрувальних дослідах*. Теплоємність калориметра в калібрувальних дослідах повинна бути такою ж, як в основному досліді, тож заповнення калориметру повинно бути однаковим у калібрувальних і в основних дослідах. Для визначення сталої калориметра треба мати який-небудь добре відтворюваний процес виділення точно розрахованої кількості теплоти, $Q_{\text{калібр}}$. Як таку теплоту можна використовувати теплоту, що виділяється при проходженні струму через спіраль нагрівача, розміщену в калориметрі. Кількість цієї теплоти розраховують за законом Джоуля-Ленца:

$$Q_{\text{калібр}} = IU\tau, \quad (1.2)$$

де I – сила струму, А; U – напруга джерела струму, В; τ – час проходження струму, с. Теплота $Q_{\text{калібр}}$ при цьому розраховується в Дж.

Вимірявши зміну температури Δt_k усередині калориметра, викликану виділенням теплоти $Q_{\text{калібр}}$ на нагрівачі, стали калориметра знаходять за рівнянням:

$$C_k = \frac{Q_{\text{калібр}}}{\Delta t_k} = \frac{IU\tau}{\Delta t_k}. \quad (1.3)$$

Теоретичні відомості

Теплота нейтралізації – кількість теплоти, що виділяється при нейтралізації 1 моль-еквіваленту сильної кислоти 1 моль-еквівалентом сильної основи. Сильні кислоти та основи в водних розчинах повністю дисоційовані, тож рівняння реакції можна записати в йонному вигляді:



Природно, що тепловий ефект процесу практично не залежить від природи аніона кислоти й катіона основи і становить ~ -57 кДж/моль при 20 °С для сильно розведених розчинів.

При розрахунку результатів калориметричних досліджень реакції нейтралізації слід враховувати, що сумарний тепловий ефект реакції нейтралізації складається з теплового ефекту власне нейтралізації, а також теплових ефектів розведення лугу і кислоти:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{розвед.луг}} + \Delta H_{\text{розвед.кисл}}. \quad (1.4)$$

Теплові ефекти розведення сильних лугів і кислот пов'язані із гідратацією їхніх іонів і залежать від концентрації вихідних і кінцевих розчинів електролітів. Під час обрахунку результатів дослідів ці теплові ефекти повинні враховуватися. Для того, щоб спростити обрахунки, у роботі користуються концентрованими (3–4 н) розчинами соляної кислоти й розведеними (0,1–0,2 н) розчинами лугу. Луг беруть у надлишку. У такому разі тепловою $\Delta H_{\text{розвед.луг}}$ можна знехтувати та експериментально визначати лише $\Delta H_{\text{розвед.кисл}}$.

Послідовність виконання роботи

1. *Попередній етап калориметричного досліджу.* Відміряти за допомогою мірної колби 500 мл 0,15 н розчину гідроксиду натрію кімнатної температури. Залити його в дьюар через лійку в кришці. Включити мішалку і через 2–3 хвилини почати вимірювання температури термометром Бекмана. Покази записувати в табл. 1.1 через кожну хвилину, вимірюючи час за допомогою секундоміра. За умови,

що не спостерігається відчутного дрейфу температури через 8–10 хвилин можна розпочинати основний етап.

2. Розпочатий щохвилинний запис показів температури слід вести неперервно впродовж всіх етапів калориметричного досліджу, включаючи калібрування.

3. *Основний етап.* Відміряти за допомогою мірного циліндра 10 – 25 мл 3н розчину соляної кислоти кімнатної температури, внести цю пробу у посудину Дьюара через лійку в кришці. Почнеться реакція нейтралізації. Результати щохвилинних вимірювань температури продовжуємо записувати в протокол.

3. *Заключний етап.* Після того, як температура перестане сильно мінятись, продовжувати запис показів термометру Бекмана ще впродовж 3–5 хвилин.

4. *Калібрування калориметра.* Для проведення калібрування, не виливаючи вмісту дьюару, включити нагрівач (його опір підбрано заздалегідь таким чином, щоб досягалися потрібні для досліджу швидкості нагріву). Нагрівання проводити рівно 180 с (3 хв.). Продовжувати зняття показів термометра Бекмана щохвилини. Через 3 хв. вимкнути нагрівач. Після вимкнення нагрівача впродовж ще 10 хвилин записувати покази термометра для перевірки дрейфу температури. Описану процедуру повторити тричі. Щоразу записувати також силу струму та напругу на нагрівачі.

5. *Попередній етап другого досліджу.* Вилити вміст дьюару і вимити його. Відміряти за допомогою мірної колби 500 мл дистильованої води кімнатної температури. Увімкнути мішалку і провести впродовж 6–8 хвилин запис дрейфу температури.

6. *Основний етап (вимірювання теплоти розведення).* Відміряти за допомогою мірного циліндру *таку саму* кількість 3н розчину соляної кислоти, що брали для основного етапу досліджу. Залити її в калориметр через лійку в кришці. Щохвилини записувати в протокол результати вимірювання температури в процесі розведення (гідратації) кислоти. Припинити вимірювання, коли впродовж 5 хвилин не спостерігатиметься значного дрейфу температури.

Обробка результатів

1. Результати вимірювань температури нанести на графік у координатах температура за Бекманом (°C) – час (хв.). Знайти стрибки температури Δt_1 , Δt_2 та Δt_k що супроводжували етапи нейтралізації, розведення кислоти, а також етапи калібрування калориметра, відповідно.

2. Провести обрахунки сталої калориметру за рівнянням (1.3). Знайти середнє значення сталої калориметра \bar{C}_k , а також середньоарифметичну похибку вимірювання $\overline{\Delta C_k}$

$$\overline{\Delta C_k} = \frac{|C_1 - \bar{C}_k| + |C_2 - \bar{C}_k| + |C_3 - \bar{C}_k|}{3}.$$

3. Визначити сумарний тепловий ефект ΔH_Σ процесу нейтралізації й розведення за рівнянням:

$$\Delta H_\Sigma = -\frac{\bar{C}_k \cdot \Delta t_1 \cdot 1000}{N \cdot V}, \quad (1.5)$$

де N – нормальність соляної кислоти в моль·л⁻¹, V – кількість мл кислоти, що брали для дослідів, Δt_1 – зміна температури в досліді з нейтралізації кислоти.

4. Визначити тепловий ефект процесу розведення кислоти за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{розвед}} = -\frac{\bar{C}_k \cdot \Delta t_2 \cdot 1000}{N \cdot V}, \quad (1.6)$$

де Δt_2 – зміна температури в досліді з розведення кислоти.

5. Визначити теплоту нейтралізації соляної кислоти лугом:

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = \Delta H_\Sigma - \Delta H_{\text{розвед}} \quad (1.7)$$

Оцінити відносну похибку знайденої величини за формулою:

$$\frac{\Delta(\Delta H_{\text{нейтр}})}{\Delta H_{\text{нейтр}}} = \frac{\overline{\Delta C_k}}{\bar{C}_k} + \frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t_1} + \frac{\Delta V}{V}, \quad (1.8)$$

де $\Delta(\Delta t)$ – точність вимірювання температури, дорівнює ціні поділки термометра Бекмана, ΔV – точність вимірювання об'єму, дорівнює ціні поділки циліндра.

Отримані результати порівняти з довідниковими даними.

Таблиця 1.1

Результати калориметричних дослідів

	Час, хв.	Хід зміни температури	Час, хв.	Хід зміни температури
Дослід із нейтралізації HCl				
Калібрування приладу				
Дослід із розведення HCl				

Література

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.:Высшая школа, 1988. –496 с. // §§ II.5. С.69–72
2. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с. // Розд. 1.3. С.15–20.
3. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Гл. VI. С. 125–130.
4. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко й ін.. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. С.46–48.

Контрольні питання

1. В чому полягає принцип вимірювання теплових ефектів в адіабатичному калориметрі?
2. Яких умов бажано дотримуватись для уникнення теплообміну з оточенням?
3. Як визначають сталу калориметра?
4. Поясніть, що таке термометр Бекмана.
5. Чи залежить, і якщо так, то яким чином, тепловий ефект реакції нейтралізації від концентрації розчинів кислот і лугів?

2. ФІЗИЧНА ХІМІЯ ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Діаграми стану однокомпонентних систем в $p-T$, $p-V$ і $p-V-T$ координатах.

Термодинаміка фазових переходів. Рівняння Клапейрона та Клапейрона-Клаузіуса. Залежність тиску насиченої пари від зовнішнього тиску, створеного інертним газом.

Реальні гази. Рівняння стану Ван-дер-Ваальса. Рівняння стану з віріальними коефіцієнтами. Визначення термодинамічних функцій реальних газів з використанням рівняння Ван-дер-Ваальса. Рівняння Ван-дер-Ваальса у приведених координатах. Коефіцієнти ізотермічного стиснення, термічного розширення та зростання тиску. Калоричні коефіцієнти. Леткість реальних газів та методи її обчислення.

Фізична хімія конденсованого стану однокомпонентних систем. Зв'язок між C_p та C_v в загальному вигляді. Правило Дюлонга-Пті.

Лабораторна робота № 2.1 Визначення тиску насиченої пари леткої рідини динамічним методом

Мета роботи. Визначити залежність тиску насиченої пари рідини від температури та знайти величину мольної ентальпії випаровування.

Теоретичні відомості

Молекули рідини, які містяться на її поверхні, унаслідок теплового руху можуть переходити в газову фазу, тобто *випаровуватися*. Частина цих молекул згодом знову *конденсується*, інша ж частина залишається в газоподібному стані й утворює пару. Якщо система є закритою, то швидкості процесів *випаровування* й *конденсації* через деякий час стають рівними, і між рідкою та газоподібною фазами встановлюється *динамічна рівновага*. Якщо дві фази α та β перебувають у стані рівноваги, то їхні хімічні потенціали мають бути однаковими:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}. \quad (2.1)$$

При зміні зовнішніх параметрів (як правило T і p) на нескінченно малу величину, виникають зміни хімічних потенціалів $d\mu_{\alpha}$ і $d\mu_{\beta}$. Для

збереження рівноваги між фазами ці зміни також повинні бути однаковими:

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}. \quad (2.2)$$

Ураховуючи залежність зміни хімічних потенціалів від тиску та температури: $d\mu_{\alpha} = -S_{\alpha} dT + V_{\alpha} dp$ та $d\mu_{\beta} = -S_{\beta} dT + V_{\beta} dp$, рівняння (2.2) матиме вигляд:

$$-S_{\alpha} dT + V_{\alpha} dp = -S_{\beta} dT + V_{\beta} dp, \quad (2.3)$$

де S_{α} , S_{β} та V_{α} , V_{β} – значення мольної (або питомої) ентропії та мольного (питомого) об'єму фаз α та β , відповідно.

При спрощенні рівняння (2.3) будемо мати:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{\beta} - S_{\alpha}}{V_{\beta} - V_{\alpha}} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}}, \quad (2.4)$$

де $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ і $\Delta V_{\text{ф.п.}}$ – зміна ентропії та об'єму при фазовому переході. Рівняння (2.4) відоме як *рівняння Клапейрона* і показує, як взаємопов'язані тиск у системі (p) і температура фазового переходу (T).

Для оборотних ізотермічних фазових переходів зміна ентропії пов'язана з *ентальпією фазового переходу* ($\Delta H_{\text{ф.п.}}$) як $\Delta S_{\text{ф.п.}} = \Delta H_{\text{ф.п.}}/T$, і рівняння (2.4) можна записати:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{\beta} - S_{\alpha}}{V_{\beta} - V_{\alpha}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V_{\text{ф.п.}}}. \quad (2.5)$$

Для процесів за участі газоподібної фази (випаровування, сублімація) у наближенні, що пара має властивості ідеального газу, можна записати $\Delta V_{\text{ф.п.}} \approx V_{\text{парі}} \approx RT/p_{\text{нас.}}$. Тоді рівняння (2.5) перетворюється на простіший вираз:

$$\frac{dp_{\text{нас.}}}{p_{\text{нас.}} dT} = \frac{d \ln p_{\text{нас.}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2}. \quad (2.6)$$

Інтегрування рівняння (2.6) у наближенні, що $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ не залежить від температури дає рівняння:

$$\ln p_{\text{нас.}} = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \frac{1}{T} + \text{const}, \quad (2.7)$$

яке вказує, що між $\ln p_{\text{нас.}}$ та $1/T$ існує лінійна залежність, тангенс нахилу для якої дорівнює $-\Delta H_{\text{ф.п.}}/R$.

Інтегрування рівняння (2.6) у межах від p_1 до p_2 і від T_1 до T_2 дає рівняння:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}. \quad (2.8)$$

З рівняння (2.8) можна оцінити $\Delta H_{\text{ф.п.}}$, використовуючи лише дві пари значень $p_{\text{нас.}}$ і T .

Рівняння (2.6) описує фазові переходи за участю газової фази і називається *рівнянням Клапейрона-Клаузіуса*. Рівняння (2.6) показує, що за певної сталої температури рівноважний стан в системах рідина–пара або тверде тіло–пара характеризується певним значенням *тиску насиченої пари* ($p_{\text{нас.}}$) речовини над її конденсованою фазою. *Тиск насиченої пари* є одним із важливих параметрів рідкої (твердої) сполуки і залежить від її природи і температури. Чим більшою буде температура, тим легше молекули долатимуть енергію міжмолекулярної взаємодії в конденсованій фазі, тим більша кількість їх переходитиме у пару, збільшуючи тиск в системі.

При збільшенні температури в системі рідина–пара тиск пари буде зростати до тих пір, поки не зрівняється із зовнішнім тиском і не почнеться кипіння рідини (фазовий перехід, що обумовлений пароутворенням не тільки на поверхні рідини, а й у всьому її об'ємі). Тому, чим меншим є зовнішній тиск, тим за меншої температури спостерігатиметься кипіння рідини.

Тепловим ефектом (див. рівняння (2.5) і (2.6)), що характеризує фазовий перехід в системі рідина–пара є *ентальпія випаровування* ($\Delta H_{\text{вип.}}$). Це кількість теплоти, яку необхідно надати певній кількості речовини (як правило, 1 моль) за сталої температури й тиску, щоб перевести її з рідкого стану в пару. *Ентальпія випаровування* (табл. 2.1) залежить від природи речовини та визначається енергією міжмолекулярної взаємодії у рідині. Із табл. 2.1 бачимо, що збільшення $\Delta H_{\text{вип.}}$ призводить до зростання температури кипіння речовин (температура за якої тиск пари рідини набуває значення зовнішнього тиску).

Методика проведення експерименту

Вимірювання тиску насиченої пари рідини засновано на її властивості кипіти, коли тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску.

Схему експериментальної установки, за допомогою якої проводять вимірювання наведено на рис.2.1. Реактор 1 із досліджуваною рідиною закритий корком із термометром 2 для вимірювання температури

кипіння рідини, нагрівання рідини здійснюється в термостаті 3. Реактор з'єднано з холодильником 4 для конденсації пари під час кипіння, а також за допомогою шліфів і кранів із вакуумною системою й насосом. Вакуумна система містить манометр (5), триходовий кран (6), та скрубери (7) і (8). Скрубер (7) запобігає виливанню ртуті з манометра у разі раптової зміни тиску в установці. Скрубер (8) ізолює вакуумний насос від пари рідини, яка утворюється в установці.

Таблиця 2.1.

Температури кипіння (н.у.) та ентальпії випаровування деяких речовин*

Речовина	$T_{\text{кип.}}, \text{K}$	$\Delta H_{\text{вип.}}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta H_{\text{вип.}}/T_{\text{кип.}}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Водень	20,3	0,9	44
Азот	77,4	6,1	79
Метан	111	8,2	74
Пропан	231,1	16,3	71
Бутан	273	22,4	82
Аміак	239,8	23,4	98
Диетиловий етер	307,7	27,1	88
Ацетон	329,3	31,3	95
Бром	332	31,3	94
Хлористий метилен	313	30,2	96
Хлороформ	334,3	31,3	94
Тетрахлорметан	349,8	32,0	91
Метанол	337,8	37,6	111
Етанол	351,5	42,3	120
Ізопропанол	355,5	45,0	127
Пропанол	370,3	47,0	127
Бутанол	390,6	52,0	133
Вода	373,15	44,0	118

*дані взято з <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

З'єднавши триходовим краном систему із вакуумним насосом й увімкнувши насос, в установці можна створювати потрібний вакуум. З'єднавши вакуумовану систему триходовим краном із атмосферою, можна поступово підвищувати зовнішній тиск у системі. Манометр у системі є відкритим. Створення вакууму у системі супроводжується

підняттям ртуті в одному коліні та її опусканням в іншому відносно нульової позначки.

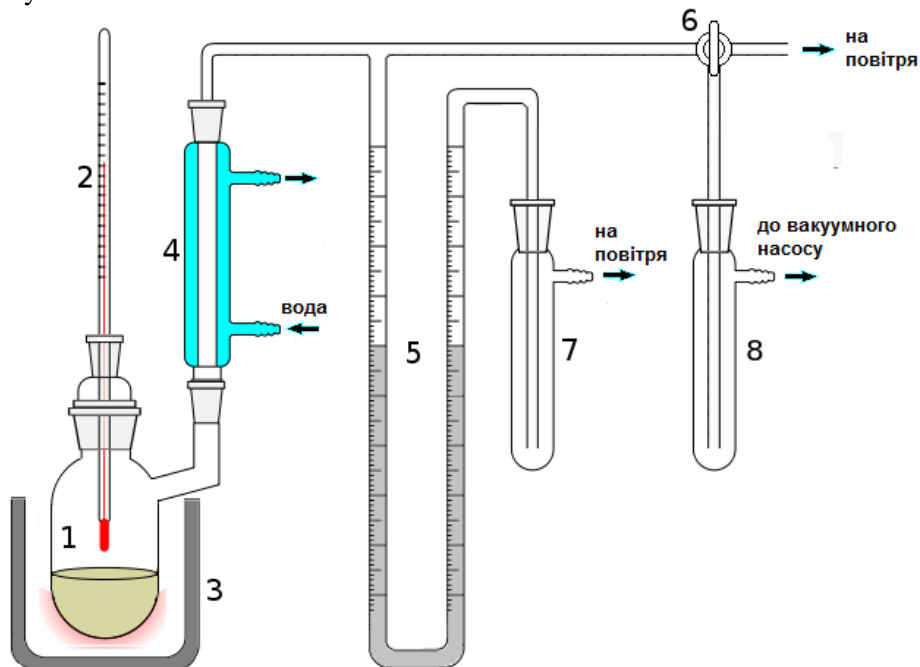


Рис. 2.1. Схема експериментальної установки для визначення тиску насиченої пари рідини динамічним методом.

1 – реактор, 2 – термометр, 3 – термостат, 4 – холодильник, 5 – манометр,
6 – триходовий кран, 7, 8 – скрубери.

Для вимірювання тиску за допомогою ртутного манометра слід виміряти h_1 і h_2 – абсолютні відхилення (мм) рівнів ртуті в манометрі від нульового значення. Тиск в системі p розраховують за формулою:

$$p = p_{\text{атм.}} - (h_1 + h_2), \quad (2.9)$$

де $p_{\text{атм.}}$ – атмосферний тиск (мм рт. ст.).

При кипінні рідини її тиск пари $p_{\text{нас.}}$ дорівнює тиску у системі p .

Послідовність виконання роботи

1. На робочому столі під керівництвом інженера зібрати експериментальну установку, перевірити її герметичність і роботу систем електро- та водоживлення.

2. У реактор залити близько 50 см^3 досліджуваної рідини й додати декілька гранул неглазурованої порцеляни, щоб полегшити утворення нової фази та запобігти місцевому перегріванню.

3. Реактор із термометром перенести в термостат і за допомогою шліфів і кранів з'єднати з холодильником і вакуумною системою.

4. Систему відкачати за допомогою вакуумного насоса до тиску, що перевищує на 20–30 мм рт. ст. той тиск, за якого досліджувана рідина кипить за кімнатної температури. Увімкнути термостат на нагрівання. Якщо система герметична, кипіння рідини спостерігатиметься за сталої температури. Початок кипіння рідини супроводжується інтенсивним утворенням бульбашок, виділенням пари та її конденсацією в холодильнику. Висока точність вимірювань температури і тиску забезпечується відсутністю перегрівання рідини. Інтенсивність кипіння вважається оптимальною, коли в холодильнику утворюється конденсат зі швидкістю однієї краплі за 2–3 с.

5. Виміряти температуру й тиск, за яких спостерігатиметься кипіння рідини в реакторі. У таблицю даних (табл. 2.2) записати значення температури (з точністю $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$) і рівнів ртуті у колінах манометра (з точністю 0,5 мм), які вже не змінюються з часом.

6. Друге й подальші вимірювання тиску і температури здійснити після підвищення зовнішнього тиску в установці на 20–25 мм рт. ст. (за $h_1 + h_2$). Для цього за допомогою триходового крана (6) в установку треба запустити повітря. Кран треба повертати повільно і обережно, щоб уникнути різкої зміни тиску (особливо при початкових вимірюваннях) і перенесення ртуті в скрубер (7).

7. Тиск у приладі поступово доводять до атмосферного, роблячи 10–15 проміжних вимірювань тисків і температур. Значення атмосферного тиску визначають за показами барометра у лабораторії й також заносять до протоколу.

Обробка результатів

1. На основі вимірних значень температури ($^\circ\text{C}$) і висоти ртуті в колінах манометра h_1 та h_2 , роблять необхідні розрахунки, заповнюючи колонки табл. 2.2.

2. На основі проведених вимірювань будують залежності $p_{\text{нас.}} = f(T)$ та $\ln p_{\text{нас.}} = f(1/T)$.

3. Визначають $\Delta H_{\text{вип.}}$. Згідно з рівнянням (2.7), повинна спостерігатися лінійна залежність в координатах $\ln p_{\text{нас.}} = f(1/T)$. Цю залежність необхідно обробити за методом найменших квадратів (МНК) та визначити тангенс кута нахилу, який дорівнює $(-\Delta H_{\text{вип.}}/R)$.

4. Використовуючи значення $\Delta H_{\text{вип.}}$ перевірити адекватність застосування до цієї речовини емпіричного правила Трутона:

$$\frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{T_{\text{кип.}}} \approx 88 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}},$$

де $T_{\text{кип.}}$ – температура кипіння за нормального атмосферного тиску.

5. Використовуючи рівняння (2.8), визначити $\Delta H_{\text{вип.}}$ на початковій середній та кінцевій ділянці залежності $p = f(T)$, порівняти ці значення з $\Delta H_{\text{вип.}}$, яку визначена графічним методом, та зробити висновки про можливі зміни $\Delta H_{\text{вип.}}$ від температури.

6. Порівняти визначену $\Delta H_{\text{вип.}}$ з довідниковим значенням та оцінити похибку вимірювань.

Таблиця 2.2

Результати досліджень температурної залежності тиску насиченої пари

№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	$h_1, \text{мм}$	$h_2, \text{мм}$	$p_{\text{нас.}}, \text{мм рт.ст.}$ ($p_{\text{атм.}} = \dots \text{мм рт.ст.}$)	$\ln p_{\text{нас.}}$

Література

1. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с. // Розд. 2.1, стор.41–45.

2. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Гл. VII. Стор. 153–162.

3. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін.. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор.5–8.

Контрольні питання

1. Що таке фаза, компонент?
2. Що таке хімічний потенціал?
3. Чим відрізняються рівняння Клапейрона та Клапейрона-Клаузіуса? Які фазові переходи вони описують?
4. Які припущення зроблені при виведенні рівнянь Клапейрона та Клапейрона-Клаузіуса? Наскільки ці припущення є адекватними?
5. Як визначити температуру кипіння досліджуваної рідини при нормальному атмосферному тиску за залежністю тиску насиченої пари від температури?
6. Як за допомогою ентальпії випаровування розрахувати тиск насиченої пари речовини за довільної температури?

3. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

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

Залежність константи рівноваги від температури, рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції. Інтегрування рівняння ізобари, розрахунки хімічної рівноваги при різних температурах. Метод Тьомкіна-Шварцмана.

Зміщення хімічної рівноваги під впливом зовнішніх факторів, принцип Ле-Шательє.

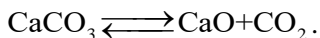
Лабораторна робота № 3.1 Дослідження хімічної рівноваги в реакції термічного розкладу карбонату кальцію

Мета роботи. Дослідження хімічної рівноваги гетерогенної реакції і визначення впливу температури на константу рівноваги. Проведення термодинамічних розрахунків за експериментальними та довідниковими даними.

Теоретичні відомості

Термічна дисоціація хімічних сполук широко використовується в різних металургійних процесах. Термічний розклад карбонатів, наприклад, знаходить своє використання у агломераційному, доменному і сталеплавильному процесах.

Розглянемо закономірності термічного розкладу хімічних сполук на прикладі гетерогенної реакції дисоціації карбонату кальцію, який за підвищених температур розкладається за рівнянням



Гетерогенні хімічні рівноваги охоплюють компоненти, що знаходяться у різних фазах. В загальному вигляді константа рівноваги K_p даної реакції буде дорівнювати:

$$K_p = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot \bar{p}_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}}, \quad (3.1)$$

де a_{CaO} і a_{CaCO_3} – активності речовин, що знаходяться в твердій фазі, \bar{p}_{CO_2} – рівноважний тиск газоподібної речовини. Якщо тверді або рідкі фази, що беруть участь у гетерогенній реакції, є чистими індивідуальними хімічними сполуками (тобто, взаємно нерозчинними), то $a_{\text{CaO}} = a_{\text{CaCO}_3} = 1$, константа рівноваги розкладу карбонату кальцію буде дорівнювати рівноважному тиску CO_2 :

$$K_p = \bar{p}_{\text{CO}_2}. \quad (3.2)$$

Константа хімічної рівноваги безпосередньо пов'язана зі зміною вільної енергії Гіббса хімічної реакції в стандартному стані:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (3.3)$$

Для досліджуваної реакції

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \bar{p}_{\text{CO}_2}. \quad (3.3a)$$

Зверніть увагу, що при практичних розрахунках за рівняннями (3.3) та (3.3a) в них підставляють тиски газів, виражені в атмосферах.*¹

Залежність константи рівноваги від температури виражається за допомогою рівняння *ізобари хімічної реакції*:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \quad (3.4)$$

де ΔH° – стандартний тепловий ефект хімічної реакції.

Якщо похідна в лівій частині (3.4) додатна, то K_p з температурою зростає, якщо від'ємна – то спадає. Додатна похідна чи від'ємна – залежить від знаку ΔH° у правій частині рівності (3.4). Якщо $\Delta H^\circ > 0$ (тобто реакція *ендотермічна*), то константа рівноваги такої реакції з температурою зростає, якщо ж реакція *екзотермічна*, $\Delta H^\circ < 0$, то для неї константа рівноваги з температурою зменшується.

Інтегруємо рівняння (3.4), беручи невизначений інтеграл. За умови $\Delta H^\circ = \text{const}$, отримаємо рівняння (3.5):

¹ В запис відповідних рівнянь, строго кажучи, входять відносні тиски $p^{\text{відн}} = p / p^{\text{станд}}$, а стандартний тиск $p^{\text{станд}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм}$. Отже, щоб не робити громіздких записів із відносними тисками, рівняння записують у наведеному вище вигляді, підставляючи в них тиск, виражений в атмосферах.

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{const}, \quad (3.5)$$

Для реакції термічного розкладу карбонату кальцію (3.5) переписється у вигляді:

$$\ln \bar{p}_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{const}. \quad (3.5a).$$

Таким чином, натуральний логарифм рівноважного тиску CO_2 є лінійною функцією оберненої температури і, знаючи, яким чином змінюється рівноважний тиск CO_2 з температурою, можна знайти ΔH° .

З іншого боку, величина ΔG° хімічної реакції пов'язана з величинами ΔH° та стандартної ентропії ΔS° реакції співвідношенням:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (3.6)$$

Відповідно, для реакції термічного розкладу карбонату кальцію:

$$-RT \ln K_p = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.7)$$

$$\ln K_p = \ln \bar{p}_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Таким чином, константа в інтегральній формі рівняння ізобари хімічної реакції (3.5, 3.5a) буде дорівнювати:

$$\text{const} = \frac{\Delta S^\circ}{R}. \quad (3.8)$$

Методика проведення експерименту

Для дослідження рівноваги реакції термічного розкладу карбонату використовується статичний (манометричний) метод. Суть цього методу полягає у безпосередньому вимірюванні рівноважного парціального тиску CO_2 в замкненій системі. Робота виконується за допомогою пристрою, схема якого наведена на рис.3.1.

Порцеляновий човник 5 з наважкою карбонату кальцію поміщують до реакційної трубки 7, виготовленої із кварцового скла. Реакційну трубку вставлено всередині електричної печі 6, що має ступеневий регулятор нагріву 4. Температура всередині реактора вимірюється за допомогою термопар 8, з'єднаної з потенціометром 9. Холодні паї

термопари знаходяться за температури 0°C . Тиск у реакторі вимірюється манометром відкритого типу 1.

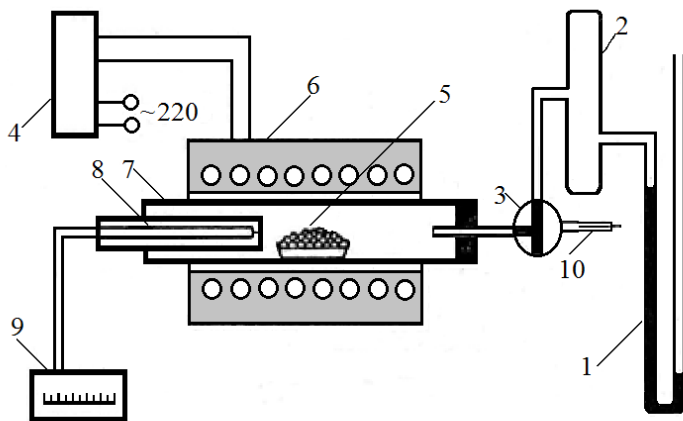


Рис.3.1. Схема пристрою для вивчення рівноваги в реакції розкладу карбонату кальцію:

- 1 – манометр; 2 – пастка; 3 – кран; 4 – регулятор нагріву;
5 – човник із зразком карбонату кальцію; 6 – електрична піч;
7 – кварцовий реактор; 8 – термопара; 9 – потенціометр; 10 – вихід до насоса.

Послідовність виконання роботи

1. Завантажити кальцій карбонат у човник 5 і помістити всередину реакційної трубки 7.

2. Повільно розігріти піч до 600°C за відкритого реактора для видалення з карбонату води й адсорбованих газів. Після цього щільно закрити реактор гумовим корком, через який пропущено термопару. Вакуумування реактора проводити за допомогою форвакуумного насоса. Залишковий тиск у реакторі виміряти за допомогою манометра 1.

3. Вимірювання тиску CO_2 проводити в інтервалі температур $650 - 950^{\circ}\text{C}$. Кожне наступне вимірювання проводити через $10 - 20^{\circ}\text{C}$. Якщо нагрівання печі здійснювати дуже повільно, вимірювання тиску CO_2 можна проводити при безперервному нагріванні. Але через те, що хімічна рівновага при підвищенні температури встановлюється не відразу, результати вимірювань тиску CO_2 будуть дещо заниженими.

При зменшенні швидкості нагрівання печі зменшується різниця між вимірюваним тиском CO_2 і рівноважним.

4. Величиною, яка безпосередньо визначається на манометрі, є різниця рівнів ртуті $\Delta h = h_1 + h_2$, де $h_1; h_2$ – абсолютні відхилення висоти рівнів ртуті відносно нульової лінії. В цьому випадку залишковий тиск в реакторі відразу після вакуумування за 600°C дорівнюватиме

$$p_0 = p_{\text{баром}} - \Delta h_0, \quad (3.9)$$

де $p_{\text{баром}}$ – атмосферний тиск у лабораторії, Δh_0 – різниця рівнів ртуті відразу після вакуумування. Тиск, що буде вимірюватись при більш високих температурах, дорівнюватиме

$$p_i = p_{\text{баром}} - \Delta h_i. \quad (3.10)$$

Різниця $p_i - p_0$ приблизно відповідає тискові CO_2 :

$$p_i - p_0 = \bar{p}_{\text{CO}_2} = \Delta h_0 - \Delta h_i. \quad (3.11)$$

Обробка результатів

1. Результати вимірювань та первинної обробки дослідних даних оформити у вигляді таблиці:

Таблиця 3.1

Результати дослідження парціального тиску CO_2 залежно від температури

№	Температура		h_1	h_2	Δh	\bar{p}_{CO_2}		$\ln \bar{p}_{\text{CO}_2}$	$1/T, \text{K}^{-1}$
	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	мм.рт.ст			мм.рт.ст.	атм		

2. За рівнянням (3.10) обчислити рівноважні парціальні тиски діоксиду вуглецю в одиницях градуювання приладу (мм рт.ст.), а потім виразити їх у атм (для чого тиск у мм рт.ст. потрібно поділити на 760). Відповідні значення занести до таблиці 3.1.

3. Побудувати залежність $\ln \bar{p}_{\text{CO}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

4. За цією залежністю визначити зміну ентальпії й ентропії системи внаслідок перебігу реакції дисоціації карбонату кальцію. Згідно з рівняннями (3.7) і (3.8):

$$\ln K_p = \ln \bar{p}_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} = \frac{A}{T} + B,$$

де $A = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$, а $B = \frac{\Delta S^\circ}{R}$. Із залежності $\ln \bar{p}_{\text{CO}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ коефіцієнт

A визначають як тангенс кута нахилу прямої, а постійну B – як відрізок, що відсікається цією прямою на осі ординат. Значення газової сталої $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

5. За рівняннями $\Delta G^\circ = -RT \ln \bar{p}_{\text{CO}_2}$ і $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ розраховують експериментальні значення зміни стандартної енергії Гіббса за температури, що задається викладачем.

6. Термодинамічні характеристики реакції термічного розкладу карбонату кальцію (за цієї ж вказаної температури) слід розрахувати також за літературними даними.

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT ; \quad (3.12)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT ; \quad (3.13)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T\Delta S_{298}^\circ - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT . \quad (3.14)$$

В усіх цих рівняннях $\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2) + C_p(\text{CaO}) - C_p(\text{CaCO}_3)$.

Розрахунок ΔG° проводять за методом Тьомкіна – Шварцмана, який полягає у тому, що задавши ΔC_p у вигляді степеневого ряду:

$$\begin{aligned} C_p &= a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_{-2} T^{-2}, \\ \Delta C_p &= \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_{-2} T^{-2}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

для величини ΔG° хімічної реакції отримуємо такий вираз:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T(\Delta a_0 M_0 + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_2 M_2 + \Delta a_{-2} M_{-2}), \quad (3.16)$$

де коефіцієнти $M_0; M_1; M_2; M_{-2}$ залежать лише від температури і є затабульованими для різних температур. Значення цих коефіцієнтів, а також ентальпій утворення, стандартних ентропій і теплоємностей речовин наведено у довіднику [6].

7. Зіставити експериментальні значення термодинамічних характеристик із розрахунковими, проаналізувати отримані результати і зробити висновки по роботі.

Література

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.:Высшая школа, 1988. –496 с. // §§ III.1 – III.7, стор. 110 – 125.
2. Эткинс П. Физическая химия. Ч.1. Равновесная термодинамика. – М.: Мир, 2007. 494 с. // Гл. 9, стор. 380 – 402.
3. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с. // Розд. 6, стор. 100 – 111.
4. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Глава XII. Стор.245 – 251, 261 – 263.
5. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін.. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор. 57 –62.
6. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1974. 200 с.

Контрольні питання

1. Як виражається константа рівноваги реакції через стандартні функції Гіббса реагентів і продуктів?
2. Константа рівноваги і способи її виразу (K_p ; K_c ; K_x).
3. Показати математично, як константа рівноваги залежить від температури. Сформулювати, як температура впливатиме на положення рівноваги екзотермічних і ендотермічних реакцій.
4. Інтегрування рівняння ізобари.
5. Розрахунки хімічної рівноваги за різних температур. Метод Тьомкіна-Шварцмана.

4. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

Правило фаз **Гіббса**. Умови термодинамічної рівноваги між фазами. Рівновага рідина-пара у двокомпонентних системах. Тиск насиченої пари над реальними розчинами. Закони **Коновалова**. Рівняння **Дюгема-Маргуліса**.

Азеотропні суміші. Діаграми тиск - склад та температура кипіння-склад. Фракційна перегонка. Перегонка рідин, що не змішуються у рідкому стані.

Фізико-хімічний аналіз. Рівновага рідина рідина у двокомпонентних системах. Діаграма розчинності рідин, що обмежено змішуються. Критична температура розчинності.

Рівновага рідина-тверде тіло у двокомпонентних системах. Діаграми плавлення двокомпонентних систем. Системи з різною розчинністю в твердому та рідкому станах. Евтектика. Термічний аналіз, криві кристалізації. Діаграми плавлення з утворенням хімічних сполук, що плавляться конгруентно або інконгруентно. Діаграми плавлення із твердими розчинами (два типи).

Лабораторна робота № 4.1

Дослідження рівноваги рідина – рідина у двокомпонентній системі з обмеженою розчинністю рідин

Мета роботи. Ознайомитися з принципами фізико-хімічного аналізу рідких сумішей різного складу бінарної системи з обмеженою взаємною розчинністю рідин та навчитися будувати за експериментальними даними діаграми температура – склад.

Теоретичні відомості

Фізико-хімічний метод аналізу ґрунтується на дослідженні зв'язків між параметрами стану системи (наприклад, складом) і її властивостями. Цей метод зручно застосовувати для аналізу поведінки систем, які складаються з декількох фаз. *Фазою* називають гомогенну частину системи, у всіх точках якої склад і фізико-хімічні характеристики залишаються сталими, і яка відокремлена від інших частин системи межею поділу. При зміні параметрів системи (тиск, температура) будь-яка речовина може переходити з одного агрегатного стану в інший – це *фазові переходи*. Процеси випаровування, плавлення, сублімації – це приклади фазових переходів. Для опису систем з фазовими переходами використовують *діаграми стану*, які характеризують стан системи залежно від зовнішніх умов. Аналіз діаграм стану дозволяє визначити кількість фаз у системі, межі їхнього існування, характер взаємодії компонентів. Будь-яка точка на діаграмі стану (*фігуративна точка*) відповідає певному стану системи з відповідними значеннями параметрів стану.

Теоретичною основою фізико-хімічного аналізу є правило фаз Гіббса:

$$f = n - k + 2, \quad (4.1)$$

де f – число *ступенів свободи*, тобто кількість незалежних термодинамічних параметрів системи, які можна одночасно та незалежно змінювати, не змінюючи природи і кількості фаз, що

перебувають у рівновазі, n – кількість компонентів системи, k – кількість фаз. Число 2 у формулі виникає за рахунок дії зовнішніх чинників, які обумовлюють існування певного стану системи (наприклад, тиск і температура). В цьому випадку повну об'ємну діаграму стану будують в координатах *температура – тиск – склад*. У разі фіксованого значення одного з параметрів (наприклад, тиску) правило фаз Гіббса переписується у вигляді:

$$f = n - k + 1, \quad (4.2)$$

в такому випадку будують діаграму стану в координатах *температура – склад*.

Взаємна обмежена розчинність двох рідин спостерігається в системах із значним відхиленням від ідеальності. Розчинність таких рідин залежить від температури, проте вплив останньої на різні системи неоднаковий. В одних системах взаємна розчинність рідин із зростанням температури збільшується, при цьому в напрямку зростання температури спостерігається звуження гетерогенної області. При досягненні *верхньої критичної температури розчинення* склади рівноважних фаз стають однаковими, і крива, що розмежовує гомогенну й гетерогенну області системи, проходить через максимум (рис. 4.1).

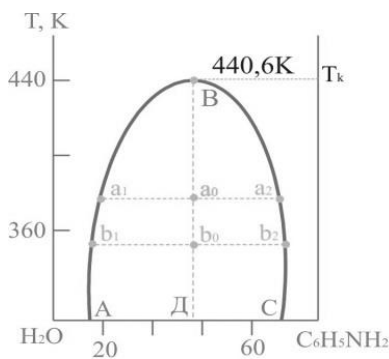


Рис.4.1. Діаграма взаємної розчинності вода – анілін

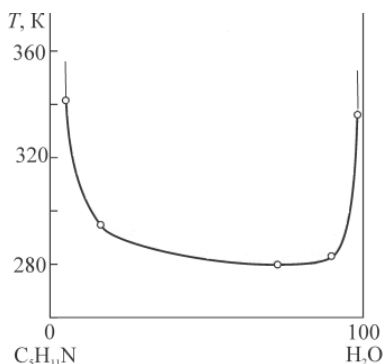


Рис.4.2. Діаграма взаємної розчинності піперидин – вода

До систем з *верхньою критичною температурою розчинення* належать системи вода – анілін, вода – фенол, вода – нітробензол. На рис. 4.1 наведено діаграму взаємної розчинності води і аніліну за умови $p = \text{const}$. Крива ABC на діаграмі *вода – анілін*, що називається *кривою розшиарування*, розмежовує гомогенну (вище кривої розшиарування) і

гетерогенну (нижче кривої розшарування) області. Будь-яка фігуративна точка, що знаходиться всередині гетерогенної області відображає стан двохфазної системи з одним ступенем свободи: $f = 2 - 2 + 1 = 1$. Це означає, що незалежно змінювати можна лише одну змінну, наприклад, температуру. Склад же фаз буде змінюватись автоматично, услід за температурою. Склад рівноважних фаз (*спряжених розчинів*) знаходять за правилом з'єднувальної прямої (*ноди*), а їх кількісне співвідношення – за *правилом важеля*. Наприклад, суміш, відображена на діаграмі фігуративною точкою a_0 , розшаровується на дві рівноважні фази a_1 та a_2 , при цьому:

$$\frac{\text{маса розчину складу } a_1}{\text{маса розчину складу } a_2} = \frac{a_0 a_2}{a_0 a_1}.$$

Характерна особливість розшарованих систем полягає в тому, що зі зміною складу всієї системи при сталій температурі склади окремих рівноважних фаз залишаються без змін, а змінюється лише їх кількісне співвідношення. При зміні температури склади рівноважних фаз будуть іншими (наприклад, фігуративна точка b_0). Положення критичної точки В на діаграмі визначається згідно з правилом Алексєєва: середини нод, що розташовані між точками, які зображують склади рівноважних фаз за різних температур, лежать на одній прямій, спрямованій до критичної точки.

Суміші, в яких взаємна розчинність двох рідин збільшується із зниженням температури, називають системами з *нижньою критичною температурою розчинення*. Прикладом може бути система піперидин – вода (рис. 4.2). Існують також системи з одночасним існуванням *верхньої й нижньої критичних температур розчинення*. Прикладом такої системи може бути система вода – нікотин, діаграму стану якої подано на рис. 4.3.

Існування верхньої й нижньої критичної температури розчинення пояснюється за допомоги принципу Ле Шательє. Якщо при нагріванні рідкої двофазної системи відбувається поглинання теплоти, то з підвищенням температури розчинність збільшується, і повинна існувати верхня критична температура розчинення. Якщо, навпаки, розчинення супроводжується виділенням теплоти, то це приводить до появи нижньої критичної температури розчинення. Якщо при зміні температури теплота розчинення змінює знак, то це приводить до появи як верхньої, так і нижньої критичної температури розчинення.

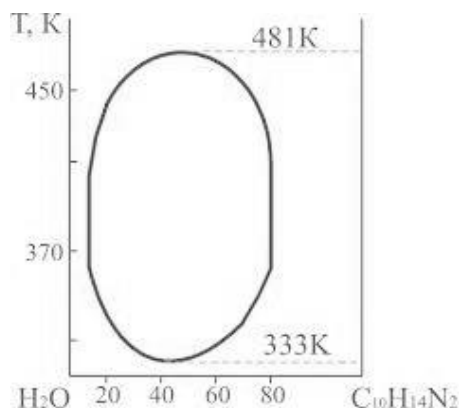


Рис.4.3. Діаграма взаємної розчинності вода – нікотин

Послідовність виконання роботи

Схема установки з дослідження рівноваги рідина – рідина в двокомпонентній системі з обмеженою розчинністю рідин представлена на рис. 4.4.

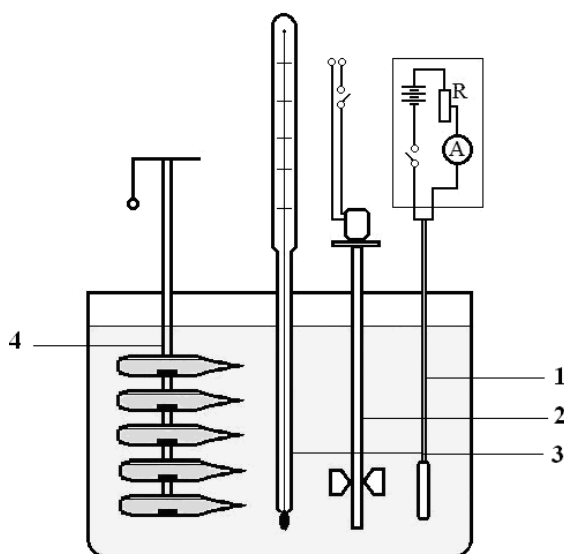


Рис.4.4. Принципова схема установки з дослідження рівноваги рідина – рідина в двокомпонентній системі з обмеженою розчинністю рідин:

1 – нагрівач; 2 – мішалка; 3 – термометр;

4 – тримач ампул з досліджуваними рідинами різного складу.

1. Ряд ампул з відомим складом обох речовин, що досліджуються (фенол і вода), помістити у водяну баню, заповнену на 2/3 водою.

2. Увімкнути перемішувач (2) та нагрівач (1), які знаходяться у водяній бані, і повільно нагрівати її. Температуру води у водяній бані вимірюють термометром (3). Для перемішування сумішей ампули періодично струшують. Визначають температуру гомогенізації суміші, тобто температуру, за якої каламутна рідина стає прозорою.

3. Після визначення температури гомогенізації суміші в останній ампулі нагрівач вимикають. При постійному перемішуванні воду в стакані повільно охолоджують. Відмічають температури, за яких суміші в пробірках знову стають гетерогенними. Різниця між температурами гомо- і гетерогенізації не повинна перевищувати 1°C. Середнє з одержаних значень дасть температуру, за якої досліджувані рідини розчиняються одна в одній у тому співвідношенні, у якому вони були взяті.

4. Одержані результати занести до табл. 4.1.

5.

Таблиця 4.1

**Результати дослідження температур фазового перетворення
у системі фенол–вода**

№ ампули	Склад суміші, % (мас.)		Температура, °C		
	фенол	вода	Гомо- генізації	Гетеро- генізації	середня

5. За даними таблиці побудувати діаграму розчинності у координатах температура – склад.

Література

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.:Высшая школа, 1988. –496 с. // §§ V.1, V.2, V.9 стор.153 – 159; 175 – 176.

2. Эткинс П. Физическая химия. В 2-х томах. – М.: Мир, 1980. Т.1, 581 с. // Розд. 10.3, стор.319 – 322.

3. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с. // Розд. 5.2.2, стор.93 – 94.

4. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Глава X. Розд.1. Стор.202 – 205; 212 – 214.

5. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін.. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор.26 – 28.

Контрольні питання

1. Пояснити поняття: фаза, компонент, фазові переходи, параметри стану, діаграми стану.
2. Правило фаз Гіббса. Умови термодинамічної рівноваги між фазами.
3. Рівноваги рідина – рідина в двокомпонентних системах. Проаналізувати діаграми стану рідин, що обмежено змішуються. Критична температура розчинення.
4. Знаходження складу рівноважних фаз та їх кількісного співвідношення на діаграмах стану двох рідин, що обмежено змішуються.

Лабораторна робота № 4.2

Вивчення рівноваги рідина – пара в двокомпонентних системах з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані

Мета роботи. Експериментальне вивчення закону Коновалова. Побудувати рівноважну діаграму температура кипіння – склад суміші (рідини та пари).

Теоретичні відомості

Перегонка сумішей летких рідин є важливим технологічним процесом, для проведення якого слід розуміти, яким чином пов'язані між собою склад рідкої суміші та її температура кипіння, а також склад рідкої суміші та склад пари, що з неї випаровується.

Розглянемо спочатку, як пов'язані між собою склад рідкої суміші та тиск пари над нею. Найпростіше це можна зробити для *ідеальних розчинів*. Дійсно, для ідеальної двокомпонентної суміші рідин А і В тиск пари p над нею буде складатись з тиску пари А і тиску пари В ($p = p_A + p_B$), які згідно із *законом Рауля* пропорційні їх мольній частці x_i у розчині і становлять:

$$p_A = p_A^{\circ} x_A \quad \text{і} \quad p_B = p_B^{\circ} x_B, \quad (4.3)$$

де p_A° , p_B° – тиски пари чистих компонентів за даної температури.

Графік залежності тиску насиченої пари над ідеальним розчином від його складу буде являти собою пряму лінію (рис.4.5а). У випадку, якщо рідка суміш неідеальна, то тиск пари над нею відхилятиметься від

прямої лінії, утворюючи криву, вигнуту догори (так звані *додатні відхилення* від закону Рауля, цей випадок наведено на рис.4.5б) або донизу (*від'ємні відхилення*). Наведені на рис.4.5 графіки відносяться до певної сталої температури.

Якщо при цій температурі зовнішній тиск над розчином буде більше тиску насиченої пари, то пара конденсуватиметься в рідину, якщо менше – то рідина випаровуватиметься. Якщо зовнішній тиск дорівнює тиску насиченої пари, то рідина перебуває в рівновазі зі своєю парою, що проявляється в тому, що вона кипить (тобто випаровування йде не тільки з поверхні, а по всьому об'єму рідини, внаслідок чого всередині рідини утворюються бульбашки пари).

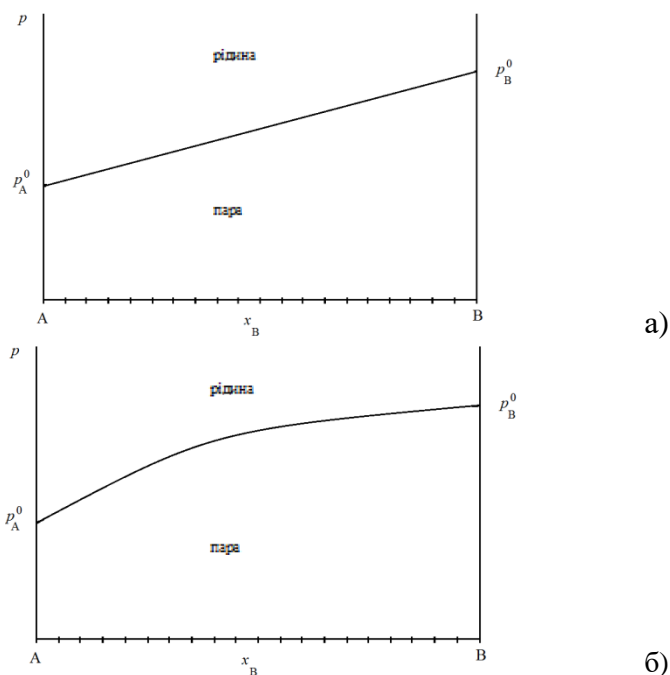


Рис.4.5 Залежність тиску пари над розчином від його складу:

а) – для ідеального розчину; б) – для неідеального розчину.

Якщо при цій температурі зовнішній тиск над розчином буде більше тиску насиченої пари, то пара конденсуватиметься в рідину, якщо менше – то рідина випаровуватиметься. Якщо зовнішній тиск дорівнює тиску насиченої пари, то рідина перебуває в рівновазі зі своєю парою,

що проявляється в тому, що вона кипить (тобто випаровування йде не тільки з поверхні, а по всьому об'єму рідини, внаслідок чого всередині рідини утворюються бульбашки пари).

Склад пари відрізняється від складу рідини, з якої пара утворилась. Із загальних міркувань можна очікувати, що *пара, порівняно з рідиною, буде збагачена більш летким компонентом* (можете пересвідчитись в цьому самостійно для випадку ідеального розчину, скориставшись законом Рауля). Наведене вище твердження разом із його строгим фізико-хімічним доведенням для будь-яких неідеальних сумішей становить сутність *першого закону Коновалова*.

Тиск пари над розчином можна подати у вигляді кривої не тільки в координатах тиск пари – склад розчину, а і в координатах тиск пари – склад пари. Якщо нанести обидві ці криві одночасно на одній діаграмі, отримаємо *фазову діаграму системи рідина – пара*, подану на рис.4.6. Крива 1 – тиск насиченої пари в залежності від складу рідини; крива 2 – тиск насиченої пари в залежності від складу пари; вісь абсцис – це мольна частка компонента В в рідині (x_B) – для кривої 1, або мольна частка компонента В в парі (y_B) – для кривої 2; вісь ординат – тиск (при $T = \text{const}$).

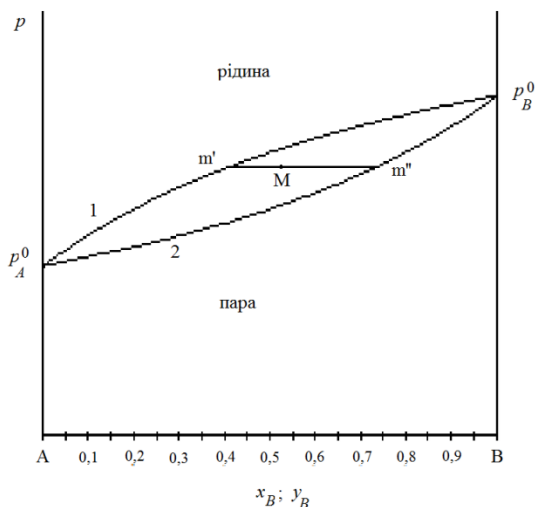


Рис. 4.6. Діаграма стану в координатах тиск – склад для бінарної системи рідина – пара.

В області тисків над кривою 1 стабільною є одна фаза – рідина, в області тисків під кривою 2 стабільною є одна фаза – пара. Область між кривими 1 та 2 є *гетерогенною областю*, в якій в рівновазі знаходиться дві фази – рідина та пара. Якщо система знаходиться в умовах (тиск і загальний склад суміші), що позначаються *фігуративною точкою* М і відповідають двофазовій області на діаграмі рідина–пара, то, вона складається з рідини складу m' та пари складу m'' . Склади рідини та рівноважної з нею пари визначають, провівши через фігуративну точку в двофазовій ділянці *ноду* (горизонтальну лінію, що відповідає в даному випадку сталому тиску) до перетину з фазовими границями гетерогенної ділянки. Відносні кількості рідини $n_{\text{рід}}$ та пари $n_{\text{пар}}$ знаходяться за *правилом важеля* (згідно з яким вони обернено пропорційні довжині відрізків ноди до відповідних фазових ліній):

$$\frac{n_{\text{рід}}}{n_{\text{пар}}} = \frac{Mm''}{m'M} \quad (4.4)$$

За допомогою діаграми на рис.4.6 зручно аналізувати процеси перегонки сумішей двох летких рідин, що відбуваються при зменшенні тиску над ними за сталої температури. Але частіше перегонку проводять при сталому тиску, нагріваючи суміші. Такі процеси зручно розглядати, користуючись іншим типом діаграм, а саме побудованими в координатах температура – склад.

На діаграмах такого типу наносять криві залежності температури кипіння сумішей (тобто температури за якої рідина перебуває в рівновазі із парою) від складу рідини та від складу пари. Температури кипіння відповідають певному сталому зовнішньому тиску. Діаграму в координатах температура – склад подано на рис.4.7. Вона виглядає в цілому подібно до діаграми тиск пари – склад, але є “перевернутою” відносно неї, оскільки тиск пари і температура кипіння поводять себе «протилежно» для двох розглянутих речовин.

Дійсно, леткіший компонент В має нижчу температуру кипіння, менш леткий А – вищу. Крива 1, що показує залежність температури кипіння від складу рідини, розташована нижче кривої 2, яка показує залежність температури кипіння від складу пари. Области рідини і пари міняються місцями, проте, як і слід очікувати, і на цій діаграмі пара, порівняно з рідиною, збагачена більш летким компонентом.

Проаналізуємо, як змінюються склади рідини та пари при нагріванні суміші певного складу a . При температурах нижче температури кипіння фігуративна точка системи перебуває в ділянці стабільності

рідини, поступово рухаючись вгору по прямій aa' (точка a_1). В момент коли суміш закипає, її фігуративна точка приймає положення a_2 . Нода, проведена від a_2 , дає склад рівноважної пари m_2'' , саме пара такого складу почне випаровуватись при закипанні рідини. Після випаровування перших порцій пари, близьких за складом до m_2'' , склад рідини поступово збагачується менш летким компонентом змінюючись вздовж прямої 1 в напрямку точки m_3' , а пари вздовж кривої 2 в напрямку точки m_3'' . Фігуративна точка всієї системи рухається до положення a_3 . Температура системи поступово підвищується. При подальшому підвищенні температури до значення, що відповідає a_4 , випаруються останні краплі рідини складу m_4' , і система переходить в газоподібний стан.

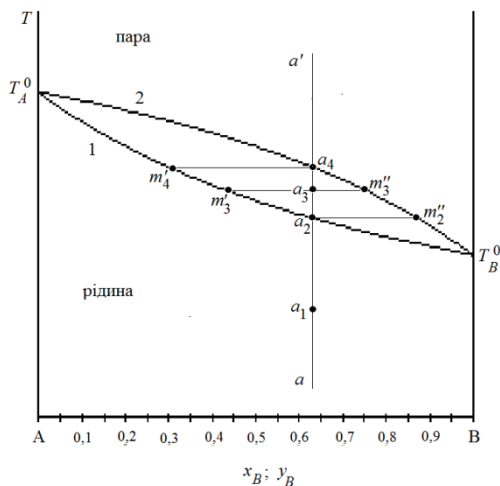


Рис. 4.7. Діаграма стану в координатах температура – склад для бінарної системи рідина – пара.

Виходячи з цього аналізу, щоб побудувати наведену вище діаграму, слід визначити температури кипіння сумішей різного складу, та знайти склади рівноважної з ними пари. При цьому для визначення складу пари слід збирати перші порції конденсату, адже надалі склад пари змінюватиметься.

Методика проведення експерименту

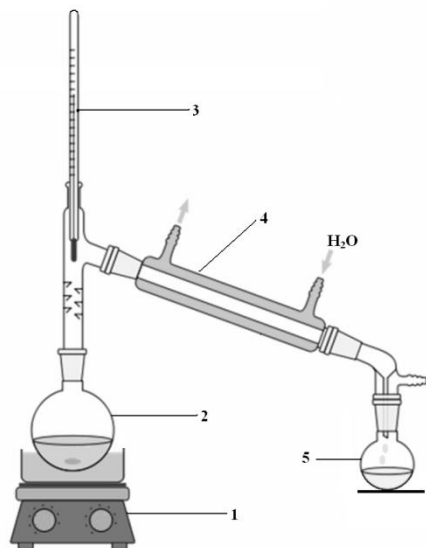
Для визначення температур кипіння сумішей і збору конденсату використовують прилад, зображений на рис.4.8.

Для визначення складу сумішей використовують метод рефрактометрії, тобто визначення показника заломлення суміші, за яким роблять висновок про її склад.

Послідовність виконання роботи

1. Зібрати прилад, який зображено на рис.4.8. Колбу із сумішшю необхідно гріти на піщаній бані. В колбу із сумішшю не забути додати кілька шматочків неглазурованої порцеляни для запобігання перегріву рідини.

2. Приготувати ряд сумішей двох взаєморозчинних летких рідин, вказаних викладачем. Суміші готуються з кроком 10% (об.)



**Рис.4.8. Схема
установки для
вимірювання
температури кипіння:**

- 1 – електрична
плитка;
- 2 – колба з вихідною
сумішшю;
- 3 – термометр;
- 4 – холодильник;
- 5 – колба з
конденсатом.

3. За допомогою рефрактометра визначити коефіцієнт заломлення чистих компонентів та всіх сумішей. Дані записати в наведену нижче таблицю.

4. По черзі нагрівати суміші до кипіння, температури кипіння сумішей внести до протоколу.

5. Відібрати перші порції конденсату та визначити для них коефіцієнт заломлення за допомогою рефрактометра. Отримані результати внести до таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Результати дослідження летких бінарних сумішей

Склад вихідної суміші, %		Температура кипіння, °C	Показники заломлення		Склад пари, %	
A	B		Вихідна суміш	Конденсат	A	B

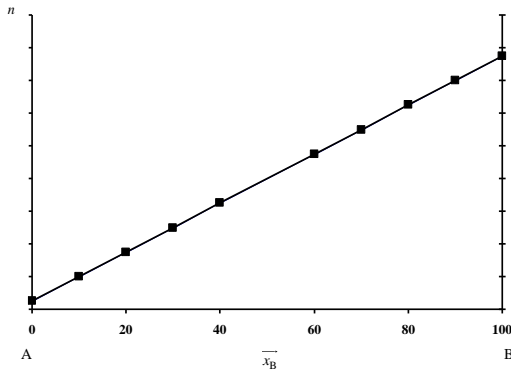


Рис.4.9.
Калібрувальний
графік для
визначення
складу
конденсату

Обробка даних

1. Побудувати калібрувальний графік залежності коефіцієнту заломлення від складу суміші (рис.4.9).
2. За допомогою калібрувального графіку визначити склад конденсату для кожної суміші.
3. Побудувати діаграму в координатах температура кипіння – склад, для чого на один і той самий графік нанести дві кривих: (температури кипіння – склад рідини) та (температури кипіння – склад пари). Отримана діаграма буде дещо подібна до тієї, що представлена на рис.4.7 (з урахуванням індивідуальних особливостей рідин).

Література

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.:Высшая школа, 1988. –496 с. // §§ VI.10– VI.12, стор.211–222.
2. Эткінс П. Физическая химия. В 2-х томах. – М.: Мир, 1980. Т.1, 581 с. // Розд. 8.4, стор.252–258.
3. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с. // Розд. 5.2.1, стор.88–93.

4. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Глава IX. Розд.2. Стор.193 – 202.

5. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін.. – К.: ВЦ «Київський університет». 1999. – 148 с. // Стор.28–30.

Контрольні питання

1. Проаналізуйте можливі випадки кривих залежності тиску пари над розчином від складу розчину.

2. Продемонструйте на прикладі ідеальних розчинів, що мольна частка більш леткого компонента в парі над розчином вища, ніж його вміст у рідині.

3 Проаналізуйте фазові діаграми рідина – пара в координатах тиск – склад та температура – склад (яка крива що описує; де області стабільності якої фази, що відбуватиметься при поступовій зміні тиску (температури) із сумішшю певного складу тощо)

4. Як змінюється в процесі кипіння склад рідини, що залишається в колбі, та склад конденсату, який збирають?

Лабораторна робота № 4.3

Вивчення кристалізації бінарних сумішей

Мета роботи. Ознайомитись з принципом побудови діаграм стану методом термічного аналізу та визначити температури початку кристалізації рідких сплавів і температуру евтектичного перетворення металічних бінарних систем методом термічного аналізу.

Теоретичні відомості

Фазова діаграма (діаграма стану) системи – це графічна схема, на якій стисло і наочно відображається інформація про кількість та склад окремих *фаз*, що існують в системі в стані термодинамічної рівноваги (*фаза* – сукупність гомогенних частин системи, однакових за складом, фізичними та хімічними властивостями і відокремлених від інших частин поверхнею поділу), про температурні та концентраційні інтервали стійкості цих фаз. З одного погляду на фазову діаграму *рідина – тверде тіло* двокомпонентної системи, навіть без залучення додаткової інформації, можна зробити висновки про фазовий вміст зразків різного складу, про їх мікроструктуру та основні властивості, про перебіг процесів фазоутворення при їх нагріванні або охолодженні. В загальному випадку діаграми стану бінарних систем мають досить складну будову. Але будь-яка складна діаграма розбивається на окремі

більш прості фрагменти, з яких, як з мозаїки, складається вигляд діаграми в цілому.

Одним з фрагментів, дуже часто присутніх на діаграмах, є утворення **евтектичної суміші** двох компонентів. Загальний вигляд такої діаграми представлено на рис.4.10. Діаграма евтектичного типу утворюється за умови, що компоненти повністю розчинні один в одному в рідкому стані, а в твердому стані не утворюють між собою твердих розчинів або сполук. Термін “твердий розчин” означає утворення спільної кристалічної ґратки на основі хоча б одного з компонентів у вигляді *розчину заміщення* (атоми одного з компонентів, наприклад А, заміщують атоми В у вузлах кристалічної ґратки В) або *розчину проникнення* (атоми А розміщуються у міжвузельних порожнинах ґратки В). Утворення *сполуки* характеризується утворенням нової кристалічної структури, не властивої жодному з компонентів. В системах же евтектичного типу тверда фаза являє собою просто механічну суміш двох кристалічних фаз (кристалів А та кристалів В).

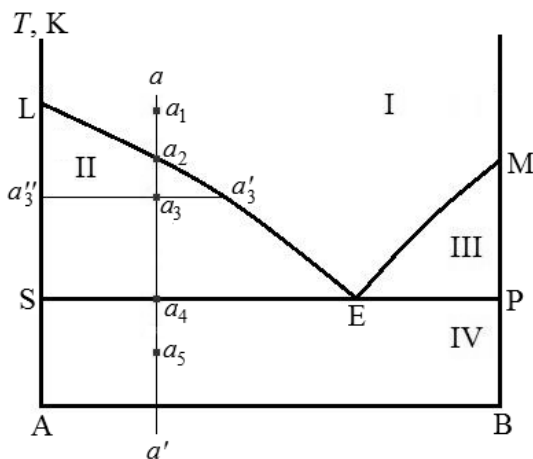


Рис.4.10. Фазова діаграма евтектичного типу

Фазова діаграма в координатах температура – склад на рис.4.10 містить чотири ділянки, відокремлені одна від одної **фазовими лініями**. В інтервалі температур і концентрацій, що відповідають ділянці I існують лише гомогенні рідкі розплави (розчини) А–В (одна фаза).

В умовах ділянки **II** співіснують рідкий розплав та певна кількість кристалів А (**дві фази**), при цьому рідкий розчин є насиченим відносно А. **Крива розчинності LE** показує, як склад насиченого розчину залежить від температури.

Аналогічно, ділянка **III** є двофазовою областю співіснування кристалів В і розчину, насиченого компонентом В. Крива **EM** показує залежність від температури складів насичених В рідких розчинів. Лінія **LEM** є **лінією ліквідусу**, вище неї всі суміші А–В перебувають в рідкому стані.

Ділянці **IV** відповідає існування твердої гетерогенної суміші кристалів А та В (**дві фази**). Лінія **SEP** є **лінією солідусу**, нижче якої всі сплави А–В перебувають в твердому стані.

Стан системи – її температура і загальний компонентний склад – на фазовій діаграмі позначається **фігуративною точкою** (a_1 , a_2 тощо на рис.4.10). Коли фігуративна точка системи перебуває у двофазовій ділянці, то через неї можна провести горизонтальний відрізок – **ноду** – до перетину з найближчими фазовими лініями діаграми. Точки перетину вказують на склади співіснуючих за даної температури у рівноважній системі фаз. При цьому відносні кількості цих фаз знаходяться за **правилом важеля**, згідно з яким *кількості співіснуючих в рівновазі фаз обернено пропорційні довжинам відрізків ноди від фігуративної точки до відповідної фазової лінії* (що впливає із збереження матеріального балансу компонентів). Наприклад, фігуративна точка a_3 відповідає стану, в якому система складається з насиченого розчину складу a_3' і кристалів А (т. a_3''), причому кількості розчину $n_{\text{розч}}$ та кристалів $n_{\text{крист}}$ відносяться як довжини відрізків a_3a_3'' та a_3a_3' :

$$\frac{n_{\text{розч}}}{n_{\text{крист}}} = \frac{a_3a_3''}{a_3a_3'} \quad (4.5)$$

Фазова діаграма є зручним інструментом інтерпретації процесів, що відбуваються при нагріванні або охолодженні систем певного складу. Для прикладу розглянемо процеси, що відбуваються при відведенні теплоти (охолодженні) системи, зображеної фігуративною точкою a_1 , якій відповідає гомогенний рідкий стан. При охолодженні системи фігуративна точка рухається вниз по прямій aa' . При зниженні температури до a_2 пряма aa' перетинається із лінією ліквідусу, фігуративна точка переходить з однофазової області в двофазову, з'являється нова фаза – кристали А. В перший момент кількість цих кристалів мінімальна. При подальшому відводі теплоти температура

суміші знижується, кількість виділених кристалів А поступово збільшується, а рівноважний з ними насичений розчин збагачується компонентом В, причому його склад змінюється по кривій ліквідусу від т. a_2 до т. Е. Поступове збагачення розплаву компонентом В при охолодженні призводить до того, що при температурі **евтектики** T_E (точка a_4) рідкий розплав складу Е стає насиченим одночасно двома компонентами – і А, і В. Тож обидва компоненти тепер кристалізуються одночасно, *склад рідкого розплаву при цьому не змінюється. Температура також тримається сталою*, доки не закристалізується вся суміш, бо постійне відведення теплоти від системи компенсується виділенням теплоти внаслідок кристалізації. Система при температурі T_E *певний час лишається трифазною*: в рівновазі перебувають рідкий розплав та дві окремі тверді фази – кристали А і кристали В. Сплав складу, що відповідає точці Е, називається **евтектичним** (від грецького “легко плавитись”). Він має найнижчу температуру плавлення серед усіх сплавів системи А–В і характеризується особливою дрібнодисперсною структурою в твердому стані, яка виникає внаслідок одночасної сумісної кристалізації обох компонентів. Після закінчення процесу кристалізації система стає двофазною, температура знов починає падати, і надалі продовжується охолодження гетерогенної твердої системи А–В (точка a_5).

Для побудови фазових діаграм користуються **методами фізико-хімічного аналізу (ФХА)**, які полягають у дослідженні функціональної залежності певних фізико-хімічних характеристик *рівноважної сукупності фаз*, від параметрів, що визначають стан рівноваги (температури, тиску, складу тощо). При такому дослідженні відсутня необхідність розділяти окремі фази, їх не треба виділяти та досліджувати в чистому вигляді. Це має велике значення, якщо йдеться про неорганічні важкоплавкі матеріали, такі як металічні сплави, сольові суміші, суміші оксидів, карбідів тощо.

ФХА базується на двох принципах: **неперервності** та **відповідності**. Згідно з *принципом неперервності* при неперервній зміні параметрів, які визначають стан системи, фізико-хімічні властивості фаз та системи в цілому змінюються неперервно за умови, що не зникають існуючі фази та не з’являються нові. Поява (або зникнення) фаз характеризується різкими зламами неперервних функціональних залежностей, появою на них так званих *сингулярних точок* (а також появою нових рефлексів на рентгенограмах, нових мікроструктурних складових на зображеннях шліфів тощо). Згідно з *принципом відповідності* кожному комплексу фаз, які знаходяться в

даній системі в рівновазі, на діаграмі відповідає певний геометричний образ. Наприклад, співіснування трьох фаз в двокомпонентній системі завжди позначається горизонтальною лінією, що сполучає точки крайніх складів співіснуючих фаз, при цьому до точки фази середнього складу підходять дві гілки фазових ліній (див. евтектичну точку на рис.4.10). До найважливіших методів фізико-хімічного аналізу відносять *термічний аналіз* (дає температури фазових перетворень), *рентгенівський фазовий аналіз* (дає фазовий склад зразків), *мікроструктурний аналіз* (дозволяє робити висновки про фазовий склад за мікроструктурами зразків).

Лабораторна робота присвячена ознайомленню із загальними основами методу термічного аналізу (ТА). В основі методу ТА лежить той факт, що фазові перетворення, які відбуваються в системі при нагріванні або охолодженні, супроводжуються тепловими ефектами. В найпростішому варіанті ТА реєструють температуру системи в часі при відведенні тепла від системи, а теплові ефекти, що відповідають фазовому перетворенню при цьому проявляються у зміні монотонного ходу *кривих охолодження*. Проаналізуємо, як виглядатимуть криві охолодження для різних сплавів діаграми евтектичного типу (рис. 4.11.)

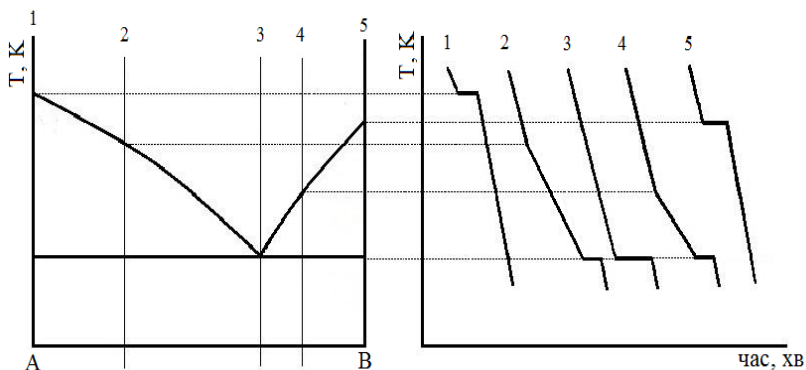


Рис.4.11. Криві охолодження для сплавів різних складів

1) *Чистий компонент А (В)*. Крива охолодження 1(5) складається з двох монотонних ділянок охолодження рідкого та твердого А, а також зупинки охолодження на певний період часу (полички на кривій охолодження) при температурі плавлення А (В), пов'язаної із

кристалізацією А (В), під час якої виділяється теплота, що компенсує процес тепловідведення.

2) *Розплави складів 2 (4)*. Монотонне охолодження рідкого сплаву порушується в момент, коли розчин стає насиченим відносно А (В). На кривій охолодження 2 спостерігається перегин, що відповідає уповільненню охолодження, пов'язаному з виділенням кристалів А. Зупинки при цьому не спостерігається, адже в кожен момент часу при кристалізації невеликих порцій А рідкий розчин стає ненасиченим відносно А, внаслідок чого охолоджується до нижчої температури, при якій виділяється чергова порція кристалів А. Такий процес дещо уповільненого охолодження триває до моменту, коли склад рідкого розплаву стає евтектичним. В цей момент виділення теплоти при одночасній кристалізації А та В викликає зупинку охолодження, на кривій спостерігаємо поличку, що відповідає евтектичній кристалізації. Після затвердівання усього об'єму розплаву знову спостерігається монотонний хід кривої охолодження.

3) *Розплав евтектичного складу (3)*. Монотонний хід кривої 3 охолодження рідини завершується зупинкою, як і у випадку чистого компонента А, але тепер ця зупинка спостерігається при температурі евтектики.

Таким чином, дослідивши криві охолодження для зразків різного складу, можна побудувати фазову діаграму системи евтектичного типу.

Методика проведення експерименту

Вимірювання температури при охолодженні розплаву здійснюється за допомогою **термопар** 1 (рис.4.12), яка складається з двох металічних дртинок різного хімічного складу. Одні кінці цих дртинок (так званий гарячий пай 1а) зварені і розміщені в зоні вимірювання температури 2 (тигель з розплавом) у захисному кварцовому чохлі 3. Інші вільні кінці розміщені в термостаті 4, температура якого підтримується впродовж експерименту сталою (холодний пай 1б). При існуванні різниці температур між гарячим та холодним паями термопар в ній виникає електрорушійна сила (ЕРС), яку вимірюють за допомогою мілівольтметра 5, що приєднується до термопар за допомогою мідних провідників, приварених до холодних кінців термопар. Нагрівання тиглю відбувається в печі опору 6.

Величина E термоЕРС, що виникає в термопарі, прямо пропорційна різниці температур:

$$E = k \cdot (t - t_{\text{хол}}), \quad (4.6)$$

де $t_{\text{хол}}$ – температура холодного пая, t – вимірювана температура гарячого пая, k – коефіцієнт пропорційності, свій для кожної термопари.

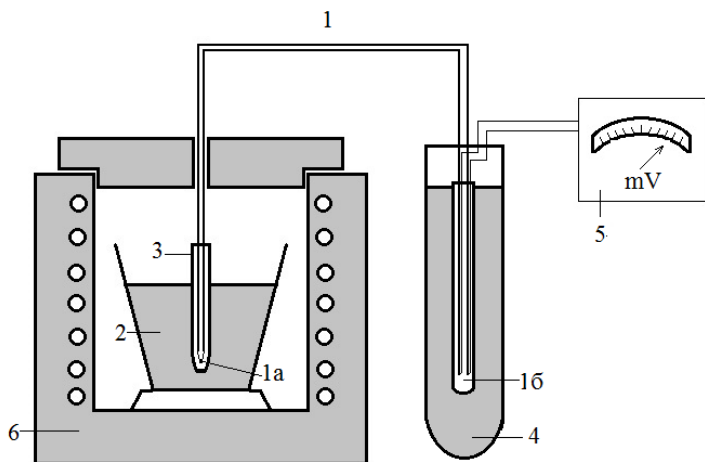


Рис.4.12. Схема установки для вимірювання температур сплавів:

- | | |
|--|--------------------|
| 1 – термопара | 4 – термостат; |
| (1а – холодний пай; 1б – гарячий пай); | 5 – мілівольтметр; |
| 2 – тигель з розплавом; | 6 – піч опору. |
| 3 – захисний кварцовий чохол; | |

Перед першим використанням термопари її калібрують, будуючи графік залежності $E = f(T)$ для визначення коефіцієнту k . Для цього знімають кілька кривих охолодження для чистих речовин, які мають фазові переходи (найчастіше це плавлення) з надійно встановленими температурами в тому температурному діапазоні, в якому проводитимуть вимірювання за допомогою даної термопари. Такі фазові перетворення супроводжуються поличками на кривих охолодження. Покази термоЕРС і значення температур, при яких спостерігається поличка, наносять на калібрувальний графік (рис.4.13). В загальній лабораторній практиці найчастіше використовують такі термопари: хромель-алюмель для вимірювань в області середніх

температур (500 – 1000°C), платина-платинородієвий сплав для високих температур (>1000°C), мідь-константан для низьких (<400°C).

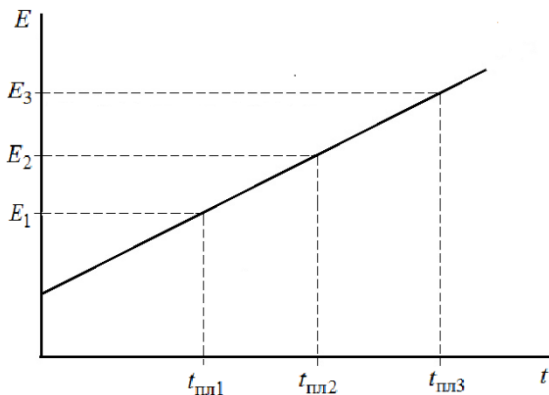


Рис.4.13. Калібрувальний графік для термопар

Під час експерименту з термічного аналізу досліджувану систему охолоджують і реєструють у часі покази мілівольтметра, отримуючи криві охолодження.

Послідовність виконання роботи

1. Три суміші вказаних компонентів різного складу нагріти в печі опору до температури, що приблизно на 20°C перевищує температуру плавлення найбільш тугоплавкої з них.

2. Відімкнути нагрівач і знімати показання мілівольтметра, послідовно переключаючи його з однієї термопар на іншу, доки не будуть досягнуті значення температур, нижчі за евтектичну.

3. Побудувати криві охолодження в координатах E (мВ) – t (хв).

4. Використовуючи калібрувальний графік термопар та отримані криві охолодження, визначити температури початку кристалізації для сплавів різних складів та евтектичну температуру.

5. Скопіювати фазову діаграму досліджуваної системи з довідника [6] або з джерел Internet, наприклад [7], і нанести відповідні експериментальні точки для порівняння на літературну діаграму.

Протокол повинен містити:

1) дані про покази термопар, складі сплавів повинні бути вказані для кожної колонки показів;

2) криві охолодження для сплавів із вказанням на графіку складу сплаву, позначеннями температур кристалізації та евтектичної температури із перерахуванням показань мілівольметра на температуру в градусах Цельсія;

3) літературну діаграму дослідженої системи із нанесеними на неї експериментальними точками.

Література

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.:Высшая школа, 1988. –496 с. // §§ V.1, V.2, V.5, V.6. Стор.153–157, 164–167
2. Эткинс П. Физическая химия. В 2-х томах. – М.: Мир, 1980. // Т.1, розд. 10.1; 10.3, стор. 311–315, 325–327.
3. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с. // Розд. 5.2.3, стор.94–97.
4. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Гл.ХІ, §§1–4. Стор.223–230, 236–239.
5. Лабораторний практикум з фізичної хімії / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін.. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор.30–35.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3-х т. / Под ред. Н.П. Лякишева – М.: Машиностроение, 1996.
7. <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/diagrams.php>

Контрольні питання

1. Поясніть, що таке фаза, фігуративна точка, нода, лінія солідусу, лінія ліквідусу.
2. Що таке евтектичне перетворення? Проаналізуйте, яка кількість фаз існує при цьому в системі, змінюється чи ні температура під час цього перетворення.
3. Що таке правило важеля (стосовно фазових діаграм) і як за його допомогою знаходити фазовий склад сумішей?
4. На яких принципах засновано використання методів фізико-хімічного аналізу? Які методи фізико-хімічного аналізу вам відомі?
5. Проаналізуйте процес охолодження сплаву вказаного викладачем складу, наведіть вигляд відповідної кривої охолодження.
6. Поясніть принцип визначення температур за допомогою термопари.

Лабораторна робота № 4.4

Дослідження рівноваги рідина – рідина в трикомпонентній системі з однією областю розшарування

Мета роботи. Визначити взаємну розчинність трьох рідин та побудувати ізотермічний переріз фазової діаграми трикомпонентної системи з обмеженою розчинністю.

Теоретичні відомості

Якщо система складається з трьох компонентів А, В і С, то їх мольні частки в сумі повинні давати одиницю: $x_A + x_B + x_C = 1$. Отже, графічний образ, якій відображатиме трикомпонентні системи має автоматично задовільняти цій вимозі. Потрібну властивість має рівносторонній трикутник, для якого сума відстаней (перпендикулярів) від будь якої точки трикутника до його сторін дорівнює його висоті, яку можна прийняти за 1. В такому випадку мольні частки компонентів x_A , x_B , x_C можна зобразити відповідними відрізками, як показано на рис.4.14.

Отже, суміш будь якого складу можна зобразити точкою К всередині трикутника. При цьому вершини трикутника відповідають чистим компонентам А, В і С, відповідно. Склади бінарних сумішей знаходяться на сторонах АВ, ВС та АС трикутника. Для будь-якої потрібної суміші вміст компонента, наприклад С, буде дорівнювати довжині перпендикуляра на протилежну вершині С сторону, віднесений до висоти h_C трикутника АВС.

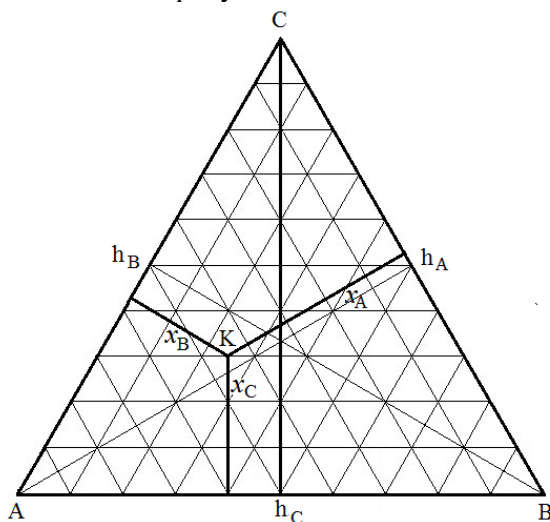


Рис.4.14.
Концентраційний
трикутник.
Склади сумішей
відповідають
позначенням
відрізкам
перпендикулярів.

Практично для позначення складів сумішей в трикутних координатах трикутник розбивають сіткою ліній, паралельних його сторонам, за допомогою яких наносять відповідні склади. Розглянемо конкретний приклад. Припустимо, що нам треба позначити в трикутнику склад суміші з $x_A = 0,5$, $x_B = 0,3$, $x_C = 0,2$. На рис.4.15 точка m відповідає 30% вмісту В в бінарній суміші АВ, точка n – 30% вмісту В в бінарній суміші ВС. З геометрії рівностороннього трикутника випливає, що на прямій mn всі точки відповідають 30% вмісту компонента В в потрійній суміші.

Аналогічно через точки k і l , що відповідають 20% вмісту С в бінарних сумішах АС та ВС будуюмо пряму kl , всі точки якої відповідають 20% вмісту С в потрійних сумішах. На перетині mn і kl знаходиться точка X , яка і позначає склад нашої суміші. Ви можете самостійно пересвідчитись у тому, що визначення вмісту А в цій точці дасть 50%.

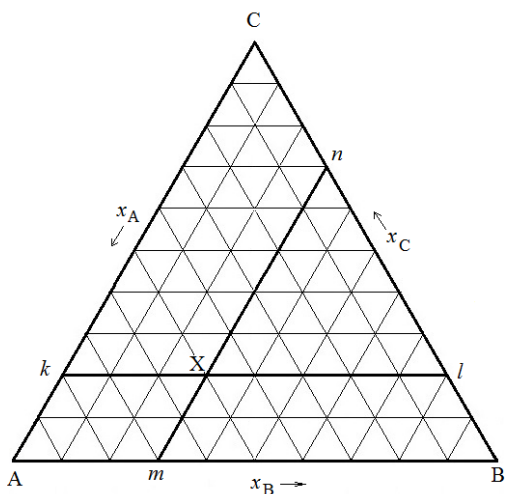


Рис.4.15.
Концентраційний
трикутник.
Склади сумішей
відповідають
відрізкам на
сторонах
трикутника.

Фазові діаграми трикомпонентних систем часто подають у вигляді *ізотермічних перерізів* в трикутних координатах. Кожен такий переріз відображає інформацію про фази різного складу, що утворюються в системі за даної температури. Однією з найпростіших фазових діаграм потрійних систем є діаграма для трьох рідин, дві з яких обмежено розчинні одна в одній. Така діаграма характеризується наявністю однієї області розшарування, її подано на рис.4.16.

Рідини А і С та В і С утворюють гомогенні розчини в будь яких співвідношеннях, а компоненти А і В розчинні один в одному лише в обмежених інтервалах концентрацій. Прикладами таких систем можуть бути системи вода – хлороформ – оцтова кислота (вода і хлороформ змішуються між собою частково, а оцтова кислота змішується з водою і з хлороформом в усіх співвідношеннях), або вода – толуол – ацетон (вода і толуол змішуються частково, а ацетон в усіх співвідношеннях і з водою, і з толуолом).

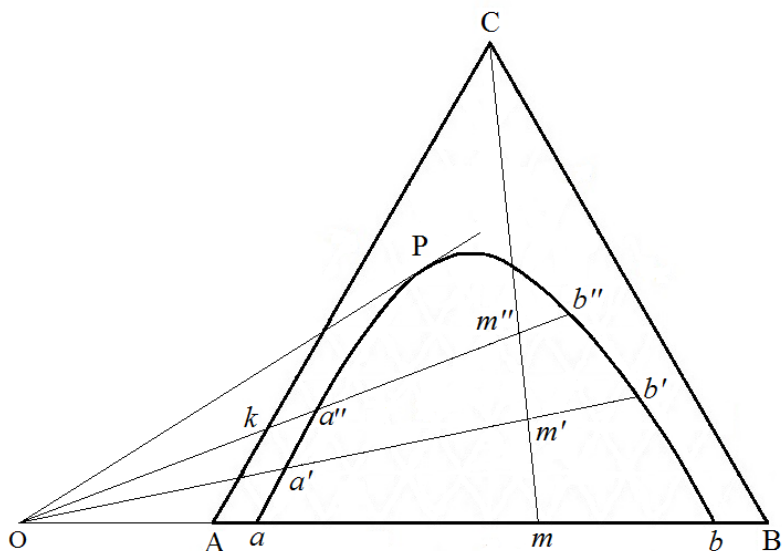


Рис.4.16. Діаграма розчинності трьох рідин з однією областю розшарування.

На рис.4.16 насиченим розчинам В в А та А в В відповідають точки a і b , між ними система А–В є двофазною. Додавання до сумішей А–В третього компонента поступово збільшує взаємну розчинність компонентів, звужуючи гетерогенну область. На рисунку гетерогенна область обмежена кривою aPb .

Для кращого розуміння наведеної діаграми розглянемо, що відбуватиметься з подвійною системою А–В складу m при додаванні третього компонента С. Загальний компонентний склад суміші при цьому буде рухатись вздовж променю Sm : $m \rightarrow m' \rightarrow m''$. Для загального складу m маємо бінарну гетерогенну систему з двох фаз зі складами a та b , при загальному складі m' маємо гетерогенну, тепер потрібну,

систему з двох потрійних фаз із складами a' та b' , аналогічно система складу m'' складається з двох фаз a'' та b'' . Відрізки, що сполучають склади співіснуючих фаз називаються **нодами**. Вони для систем даного типу не паралельні одна одній, досить часто для них виконується емпіричне **правило Тарасенкова**: продовження нод перетинаються на продовженні сторони АВ концентраційного трикутника в одній точці (т.О на рис.4.16). Дотична до кривої aPb проведена з т.О дає точку **критичної розчинності** Р, поблизу якої склади співіснуючих у гетерогенній системі фаз стають практично однаковими.

Зверніть увагу, що в усіх випадках коли система складається з двох фаз, загальний склад системи знаходиться на концентраційному відрізку, що сполучає склади співіснуючих фаз, це впливає з рівняння матеріального балансу компонентів. З цього ж рівняння впливає **правило важеля**, за яким кількості співіснуючих в рівновазі фаз обернено пропорційні відстаням від точки, що відповідає складу системи (m') до точок, що позначають склади співіснуючих фаз (a' та b').

Щоб встановити розташування кривої aPb , достатньо приготувати по кілька гомогенних розчинів різних концентрацій в бінарних системах з необмеженою розчинністю А–С і В–С і проводити поступове додавання третього компонента до появи розшарування, (проявляється у вигляді, наприклад, помутніння). Для того ж, щоб встановити положення нод на фазовій діаграмі та склади співіснуючих фаз у гетерогенній області, треба проводити додаткові дослідження компонентного вмісту фаз.

Послідовність виконання роботи

В роботі використовуються як компоненти толуол (А), вода (В) і ацетон (С).

1. Підготувати дві серії (А–С та В–С) бінарних розчинів рідин, що необмежено розчиняються одна в одній. Об'єм кожного розчину серії має становити 10 мл. Компоненти взяти у об'ємних співвідношеннях: 1:9; 2:8; 3:7; 4:6; 5:5; 6:4; 7:3; 8:2; 9:1.

2. Підготовлені бінарні розчини титрувати третім компонентом до появи каламуті. Для розчинів А–С з великим вмістом компонента А та розчинів В–С з великим вмістом В третій компонент (відповідно В або А) додавати дуже обережно, по краплях, **ретельно струшуючи** колбу після кожної доданої краплі, щоб не пропустити утворення гетерогенної системи, тобто появи каламуті. Як відомо, взаємна розчинність води і толуола дуже низька, і прозорі краплі однієї рідини

в іншій можуть непомітно осідати на дно, або плавати на поверхні, не утворюючи вираженої каламуті *без ретельного струшування*.

3. Дані про об'єми компонентів, що пішли на титрування розчинів занести в таблицю 4.3.

4. Об'єми компонентів перерахувати на число молів, використовуючи дані таблиці 4.4. Розрахувати мольні частки компонентів в рівноважних гетерогенних сумішах. Результати занести в таблицю 4.3.

5. У відповідності до експериментальних даних побудувати в трикутних координатах діаграму взаємної розчинності трьох рідин (діаграму можна будувати з використанням програмного пакету ORIGIN або на міліметровому папері).

Таблиця 4.3

Результати титрування трикомпонентних сумішей

№	Кількість компонента						Сума молів	Мольні частки		
	H ₂ O (A)		CH ₃ C ₆ H ₅ (B)		CH ₃ COCH ₃ (C)			A	B	C
	см ³	моль	см ³	моль	см ³	моль				
1										
2										

Таблиця 4.4

Довідникові дані про густину компонентів

Речовина	Молярна маса M, г·моль ⁻¹	Густина ρ, г·см ⁻³ при 20°C	Молярний об'єм V _m , см ³
вода	18	1,0	
толуол	92	0,87	
ацетон	58	0,79	

Література

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.:Высшая школа, 1988. –496 с. // §§ V.10, V.11. Стор.177–179

2. Эткинс П. Физическая химия. В 2-х томах. – М.: Мир, 1980. // Т.1, разд. 10.4, стр. 335–338.

3. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Гл.Х, §3. Стор.207–211, 219–222.

4. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін.. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор.35–37.

Контрольні питання

1. Поясніть, яким чином позначають склади трикомпонентних сумішей на концентраційному трикутнику. Визначте склад суміші, вказаної викладачем. Нанесіть на трикутник суміш вказаного викладачем складу.

2. Проаналізуйте фазову діаграму рідина – рідина з однією областю розшарування (вказіть, які з компонентів необмежено змішуються один з одним, а які розчинні один в одному лише в обмеженій області концентрацій; покажіть граничні точки взаємної розчинності двох компонентів; розкажіть, що таке точка граничної розчинності в потрійній системі).

3. Що таке правило Тарасенкова? Наскільки строго воно виконується?

4. Як знайти кількості співіснуючих в рівновазі фаз, якщо відомі їх склади?

5. Проаналізуйте, що відбувається із подвійною сумішшю певного, вказаного викладачем, складу при поступовому додаванні до неї третього компонента.

6. Для чого необхідно ретельно струшувати суміші під час виконання роботи?

5. РОЗЧИНИ

Багатокомпонентні системи. Парціальні мольні величини та методи їх обчислення. Хімічний потенціал. Рівняння Гіббса-Дюгема.

Тиск насиченої пари над розчином, закон Рауля. Розчинність газів у рідинах, закон Генрі. Температури кипіння та твердіння розчинів, явища ебуліоскопії та криоскопії. Залежність розчинності від температури. Осмотичні явища, формула Вант-Гоффа.

Неідеальні розчини. Позитивні та негативні відхилення від закону Рауля. Активність та коефіцієнт активності розчинів неелектролітів.

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

Електропровідність розчинів електролітів. Числа переносу та методи їх визначення. Закон незалежного руху іонів Кольрауша. Питома та еквівалентна електропровідність розчинів слабких та сильних електролітів та її залежність від концентрації.

Основи теорії Дебая-Гюккеля. Іонна атмосфера.

Теорія електропровідності сильних електролітів Дебая-Гюккеля-Онзагера. Електрофоретичний і релаксацийний ефекти. Протонний механізм переносу електрики в розчинах.

Активності у розчинах електролітів на основі теорії Дебая-Гюккеля.

Лабораторна робота № 5.1

Визначення ступеня та константи дисоціації слабкого електроліту методом вимірювання електропровідності розчинів

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

Теоретичні відомості

Електроліти – це речовини, що дисоціюють у розчинах на іони. Іони під впливом електричного поля спрямовано рухаються (*міграція* іонів) і переносять заряд у розчинах. В'язкість середовища ускладнює рух іонів, що є причиною існування електричного опору у розчинах. **Електропровідність** G розчину – це величина, зворотна його опору R :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{l} = \kappa \frac{s}{l}, \quad (5.1)$$

де ρ – питомий опір, а s та l – поперечний переріз та довжина провідника (у даному випадку розчину, який знаходиться між електродами). Величина κ , зворотна питомому опору, називається **питомою електропровідністю** і, у відповідності до Міжнародної системи одиниць (СИ), являє собою електропровідність одиничного об'єму розчину (1 м^3), що розміщений між паралельними електродами одиничної площі (1 м^2), які знаходяться на відстані 1 м . У цьому випадку питома електропровідність чисельно дорівнює густині струму у розчині при градієнті потенціалу між електродами $1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. Одиницею виміру питомої електропровідності є $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.

В електрохімії також часто використовують традиційне (і зручне з погляду реалій проведення експерименту) визначення питомої електропровідності як провідності розчину об'ємом 1 см^3 , який розміщений між паралельними електродами площею 1 см^2 , розташованими на відстані 1 см . У такому разі, одиницею виміру питомої електропровідності є $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Зміна питомої електропровідності електролітів із концентрацією обумовлена сукупністю двох чинників: 1) фактичного збільшення кількості часточок електроліту у вимірюваному об'ємі розчину та 2) зміни умов взаємодії між іонами при збільшенні концентрації. Тому із збільшенням концентрації κ спочатку зростає, що обумовлено збільшенням кількості носіїв заряду в одиниці об'єму. Проте, при подальшому зростанні концентрації питома електропровідність падає, як для *сильних електролітів* (для них між-іонна взаємодія збільшується настільки, що це гальмує швидкість руху іонів), так і для *слабких* (у них відбувається різке зменшення ступеню дисоціації).

Для характеристики розчинів електролітів зручно користуватись поняттям *еквівалентної електропровідності* (λ), яка дорівнює електропровідності такого об'єму розчину, який містить 1 моль еквівалентів електроліту, при цьому розчин розташований поміж паралельними електродами, що знаходяться на відстані 1 м один від одного. Таким чином, між електродами при будь якій концентрації розчину міститься 1 моль еквівалентів розчиненого електроліту, і тому зміна еквівалентної електропровідності від концентрації обумовлена лише одним чинником – зміною умов взаємодії між іонами при зміні концентрації.

В системі СІ λ вимірюється в $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$. Еквівалентна електропровідність пов'язана із питомою основним співвідношенням:

$$\lambda = \kappa / c \quad (5.2)$$

де c – нормальна концентрація, яку слід виражати в $\text{моль} \cdot \text{екв} \cdot \text{м}^{-3}$. Однак, треба враховувати, що в залежності від одиниць вимірювання величин, що входять до цієї формули, в ній можуть з'являються додаткові коефіцієнти. Так, якщо питома електропровідність κ виражена в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, а в якості концентрації вибрана нормальність в $\text{моль} \cdot \text{екв} \cdot \text{л}^{-1}$, тоді формула для λ в $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$ матиме вигляд:

$$\lambda = \kappa / (1000 \cdot c) \quad (5.3)$$

Коефіцієнт 1000 виникає у знаменнику внаслідок переведу л в м^3 .

Практично дуже часто користуються такими одиницями вимірювання λ , як $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$ (тобто за λ приймають провідність об'єму (см^3) розчину, що містить 1 моль-екв електроліту і розташований поміж паралельними електродами, що знаходяться на відстані 1 см один від одного). В цьому випадку, якщо κ виражена в $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$, а нормальність в $\text{моль} \cdot \text{екв} \cdot \text{л}^{-1}$ формула (5.2) має вигляд:

$$\lambda = \frac{1000}{c} \kappa \quad (5.4)$$

Коефіцієнт 1000 виникає у чисельнику внаслідок переведу л в см³. Останньою формулою і користуються найчастіше при практичних розрахунках.

Із ростом розведення (1/с) розчину величина λ прямує до свого граничного значення λ_0 . Величина λ_0 має назву – **гранична еквівалентна електропровідність**. Відповідно до **закону Кольрауша** вона дорівнює сумі граничних еквівалентних електропровідностей (**рухливостей**) іонів λ_i^0 :

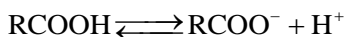
$$\lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (5.5)$$

За відношенням λ до її граничного значення λ_0 (при $c \rightarrow 0$) можна знайти ступінь дисоціації слабого електроліту α

$$\alpha = \lambda / \lambda_0 \quad (5.6)$$

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

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



константа дисоціації має вигляд

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]} \quad (5.7)$$

Якщо концентрація кислоти у розчині дорівнює c , а ступінь дисоціації дорівнює α , то концентрації катіона і аніона дорівнюють αc , а концентрація недисоційованих молекул – $(1-\alpha)c$; тоді константа дисоціації слабого електроліту розраховується за рівнянням:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)} \quad (5.8)$$

Методика проведення експерименту

Вимірювання електропровідності розчину електроліту ґрунтується на знаходженні величини його опору електричному струму методом компенсації, тобто порівнянням невідомого опору з відомим. Для того, щоб уникнути поляризації електродів використовують змінний струм та платинові електроди, які характеризуються високою питомою поверхнею і, як наслідок, низькою густиною струму. Схему мосту змінного струму для вимірювання опору розчинів електролітів компенсаційним методом зображено на рис.5.1. Змінюючи опір R_M за допомогою магазину опорів, потрібно досягти такого значення, при якому через осцилограф буде протікати мінімальний струм. Осцилограф дозволяє фіксувати амплітуду змінного струму, квадрат якої відповідає інтенсивності, тому мінімальна амплітуда відповідає мінімальному значенню змінного струму. Коли досягається мінімальне значення струму, міст врівноважується, і значення опору комірки R_X практично співпадає із значенням R_M .

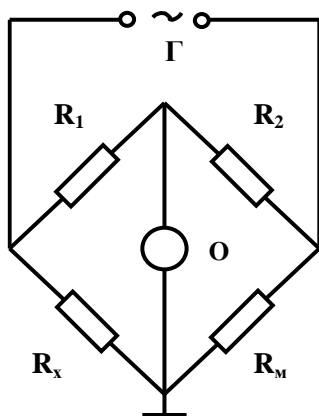


Рис.5.1. Схема мосту змінного струму для вимірювання опору розчинів електролітів:

R_M - магазин опорів; R_X – опір розчину, який визначається; О - осцилограф;
 R_1 R_2 – постійні резистори плечей мосту, які рівні один одному; Г – генератор змінного струму.

Слід зазначити, що вимірювання параметрів електродів, які необхідні для розрахунку питомої електропровідності за рівнянням (5.1), важко здійснити. Крім того, величина опору розчину залежить від форми електродної комірки (рис.5.2), від об'єму розчину, що не обмежений електродами. Площа поверхні, форма, взаємне розташування електродів та розміри комірки характеризуються *сталюю комірки k*.

Враховуючи вищесказане, рівняння (5.1) буде мати вигляд :



$$\kappa = k / R \quad (5.9)$$

Як правило, сталу комірки визначають, використовуючи відомі значення питомих електропровідностей стандартних розчинів електролітів, найчастіше це розчини KCl.

Рис.5.2. Електродна комірка для вимірювання електропровідностей розчинів.

Послідовність виконання роботи

1. Готують у мірних колбах по 100 мл декількох розчинів оцтової кислоти у воді різної концентрації. Кількість розчинів та концентрація вказується викладачем. Розчини термостатують впродовж 10–15 хв.

2. Вимірювання опору здійснюють, починаючи із найбільш розведеного розчину. Це дозволяє не промивати електроди водою після кожного вимірювання, а тільки споліскувати тим розчином, який потрібно вимірювати. Комірку з електродами спочатку промивають невеликою кількістю вимірюваного розчину, потім розчин заливають у комірку, так, щоб його рівень щоразу був однаковим і перевищував на 3 – 5 мм верхній край електродів.

3. За допомогою моста змінного струму (рис.5.1) здійснюють вимірювання опору кожного розчину оцтової кислоти (шуканому опору повинна відповідати мінімальна амплітуда змінного струму, що фіксується за допомогою осцилографу). Результати заносять у табл.5.1.

Таблиця 5.1

Результати вимірювання електропровідності рочинів

Концентрація розчину, моль·л ⁻¹	Опір розчину, Ом	κ , См·см ⁻¹	λ , См·см ² ·моль ⁻¹	α	$K_{\text{дис}}$

4. Для визначення сталої комірки необхідно виміряти опір стандартного 0,02 н розчину KCl. Електродну комірку промивають дистильованою водою і два – три рази розчином KCl. Потім у комірку наливають 0,02 н розчин KCl, щоб рівень розчину перевищував на 3 – 5 мм верхній край електродів. Здійснюють вимірювання опору розчину, записують його у таблицю 5.1. Після закінчення вимірювань комірку та електроди ретельно промивають і заповнюють дистильованою водою.

Обробка результатів

1. Розраховують сталу комірки за рівнянням (5.9). Необхідні значення питомої електропровідності 0,02 н розчину KCl за різних температур наведено у табл.5.2.

Таблиця 5.2

Питома електропровідність 0,02 н KCl при різних температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$\kappa, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$\kappa, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
10	0,1994	0,001994	24	0,2712	0,002712
12	0,2093	0,002093	26	0,2819	0,002819
14	0,2193	0,002193	28	0,2927	0,002927
16	0,2294	0,002294	30	0,3036	0,003036
18	0,2397	0,002397	32	0,3146	0,003146
20	0,2501	0,002501	34	0,3256	0,003256
22	0,2606	0,002606	36	0,3368	0,003368

2. Визначивши сталу комірки, розраховують питому електропровідність кожного розчину оцтової кислоти за рівнянням (5.9).

3. Розраховують еквівалентну електропровідність кожного розчину оцтової кислоти за рівнянням (5.4). Граничну еквівалентну електропровідність для відповідної температури вимірювання знаходять за рівнянням (5.5), використовуючи довідникові дані про граничні рухливості іонів у водних розчинах [5].

4. Визначають ступінь дисоціації та константу електролітичної дисоціації для кожної концентрації слабкого електроліту за рівняннями (5.6) і (5.8), відповідно. Розраховану константу дисоціації порівнюють із літературними даними і знаходять довірчий інтервал для середнього значення $K_{\text{дис}}$.

5. Будують графічні залежності питомої та еквівалентної електропровідності, а також ступеню дисоціації розчину оцтової

кислоти від концентрації.

Література

1 Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко, та ін. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор. 92–96.

2. Практические работы по физической химии / под редакцией К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А. М. Пономарева. – 4-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 400 с. // Стор. 180-194.

3 Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: учебное пособие для химических факультетов университетов. – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с. Глава IV.3, стор.65–69.

4. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с.

5. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя – Л.: Химия, 1974. 200 с.

Контрольні питання

1. Яким чином здійснюється вимірювання значення опору розчинів електролітів?

2. Поясніть, як на основі значень опору розрахувати питому, еквівалентну та молярну електропровідність розчинів (1-1) зарядних та (1-2) зарядних електролітів?

3. Чому для розрахунку питомої електропровідності використовують сталу комірку, а не площу та відстані між електродами?

4. Як визначають сталу комірку?

5. Чому для вимірювання електропровідності використовується змінний струм та платинові електроди?

6. Яким чином залежать від концентрації питома та еквівалента електропровідності слабких електролітів?

7. Поясніть зміну ступеня дисоціації слабого електроліту із ростом його концентрації у водних розчинах.

Лабораторна робота № 5.2

Визначення розчинності та добутку розчинності важкорозчинної солі методом вимірювання електропровідності

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

Теоретичні відомості

(Н.В.! Спочатку слід ознайомитись із теоретичними відомостями до роботи 5.1).

Добуток розчинності – це добуток активностей іонів малорозчинних сполук. Добуток активностей можна замінити добутком концентрацій, оскільки при малих значеннях концентрацій вони чисельно співпадають із активностями. У загальному випадку для солі $M_{v_+}A_{v_-}$ добуток розчинності дорівнює:

$$DP = a_{M^{z_+}}^{v_+} \cdot a_{A^{z_-}}^{v_-} \approx c_{M^{z_+}}^{v_+} \cdot c_{A^{z_-}}^{v_-} = (v_+ S)^{v_+} \cdot (v_- S)^{v_-}, \quad (5.10)$$

де S – розчинність солі (моль·л⁻¹).

Оскільки нормальність N електроліту типу $M_{v_+}A_{v_-}$ пов'язана із його молярністю c рівнянням

$$N = v_+ z_+ c = v_- |z_-| c, \quad (5.11)$$

то рівняння зв'язку між питомою κ та еквівалентною λ електропровідностями солі (5.4) можна записати в такому вигляді:

$$\lambda = \frac{1000}{v_+ z_+ S} \kappa = \frac{1000}{v_- |z_-| S} \kappa \quad (5.12)$$

Розглянемо випадок малорозчинної солі, яка дисоціює на іони однакового заряду ($z_+ = |z_-| = z$):



Добуток розчинності в цьому разі записується як:

$$DP \approx c_{\pm}^2 = S^2, \quad (5.14)$$

де S – розчинність солі (моль·л⁻¹), а рівняння (5.4) набуває наступного вигляду:

$$\lambda = \frac{1000}{z \cdot S} \alpha \quad (5.15)$$

Для малорозчинних солей насичений розчин настільки розведений, що його еквівалентна електропровідність (λ) мало відрізняється від свого граничного значення (λ_0). Величину λ_0 можна обчислити за **законом Кольрауша** як суму еквівалентних електропровідностей окремих іонів: $\lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$. Таким чином, знаючи величину λ_0 і визначаючи дослідним шляхом питому електропровідність важкорозчинної солі $\alpha_{\text{сіль}}$, можна розрахувати розчинність за рівнянням:

$$S = \frac{1000}{z \left(\lambda_{\text{М}^{z+}}^0 + \lambda_{\text{А}^{z-}}^0 \right)} \alpha_{\text{сіль}}. \quad (5.16)$$

Потрібно брати до уваги те, що електропровідність таких розведених розчинів є невеликою і зіставною з електропровідністю чистої води. Тоді величину $\alpha_{\text{сіль}}$ розраховують як різницю:

$$\alpha_{\text{сіль}} = \alpha_{\text{р-н}} - \alpha_{\text{Н}_2\text{О}}, \quad (5.17)$$

де $\alpha_{\text{р-н}}$ – питома електропровідність досліджуваного розчину, а $\alpha_{\text{Н}_2\text{О}}$ – питома електропровідність води.

Електропровідність вимірюють за допомогою містка Кольрауша (рис.5.1). Вимірювання електропровідності розчину електроліту ґрунтується на знаходженні величини його опору методом компенсації, тобто порівнянням невідомого опору з відомим. Сталу комірки k визначають, користуючись експериментально виміряним значенням опору $R_{\text{КCl}}$ стандартного розчину КСl та довідниковим значенням його питомої електропровідності $\alpha_{\text{КCl}}$:

$$k = \alpha_{\text{КCl}} \cdot R_{\text{КCl}}. \quad (5.18)$$

Послідовність виконання роботи

1. Для визначення сталої електродної комірки (k) вимірюють опір стандартного розчину електроліту (0,02 н КСl). У комірку для вимірювання електропровідності, яку попередньо промито дистильованою водою і 2 – 3 рази розчином КСl, наливають 20 – 40 мл розчину 0,02 н КСl. Рівень розчину КСl у посудині повинен перевищувати на 3 – 5 мм верхній край електродів. Через ~10 хв після заповнення посудини приступають до вимірювань. Посудину

підключають до схеми і визначають величину опору, що відповідає мінімальному значенню амплітуди змінного струму, що фіксується за допомогою осцилографа. Отримане значення R_{KCl} заносять у таблицю 5.3. Після закінчення вимірювань розчин KCl виливають, а посудину старанно промивають.

2. Для визначення електропровідності води беруть двічі перегнану, перекип'ячену воду ($\kappa_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), заливають її в посудину і через ~ 10 хв проводять вимірювання опору. Отримане значення $R_{\text{H}_2\text{O}}$ заносять у таблицю.

3. Невелику кількість (~ 3 г) мало розчинної сполуки, вказаної викладачем, ретельно розтирають у ступці й переносять у колбу, де промивають декілька разів дистильованою водою, електропровідність якої визначено раніше.

4. Промиту сіль заливають дистильованою водою і через 10 – 15 хв розчин злегка струшують, невелику порцію каламутного, але без осаду, розчину переносять у вимірювальну посудину. Дочекавшись, коли розчин стане прозорим, проводять вимірювання його опору.

5. З осаду, що залишився в колбі, зливають воду, додають нову порцію дистильованою води і через 10 – 15 хв повторюють попередню операцію. Ці операції оновлення розчину проводять 7–10 разів до встановлення сталого значення опору. При цьому відмиваються розчинні домішки електролітів, які підвищують електропровідність розчину малорозчинної солі. Експериментальні дані з опору заносять до таблиці 5.3:

Таблиця 5.3

Результати вимірювання електропровідності розчинів

	$R, \text{Ом}$	$\kappa, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$
Вода		
Розчин KCl		—
Розчин солі 1.		
2.		
...		

Обробка результатів

1. Сталу посудини k розраховують за рівнянням (5.18). Значення питомої електропровідності розчину KCl за різних температур наведено у роботі 5.1 (Табл.5.2).

2. Користуючись отриманим значенням сталої посудини, за рівнянням, аналогічним до (5.18), розраховують питому електропровідності води та розчину солі (для розчину солі для обчислень беруть останні, тобто ті, що вже далі не змінювались, значення опору).

3. За формулами (5.17) та (5.16) розраховують питому електропровідність та розчинність важкорозчинної солі. Значення еквівалентних електропровідностей іонів беруть з довідника [5].

4. На основі розчинності розраховують значення ДР для досліджуваної малорозчинної сполуки. Отримане значення порівнюють із довідниковими даними.

Література

1 Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: учебное пособие для химических факультетов университетов. – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с. // Глава IV.3, стр.65–69.

2. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с.

3. Практические работы по физической химии / под редакцией К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А. М. Пономарева. – 4-е изд., перераб. и доп. –Л.: Химия, 1982. –400 с. // Стор. 180–194.

4. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор. 96–99.

5. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1974. 200 с.

Контрольні питання

1. Яким чином здійснюється вимірювання значення опору розчину малорозчинної сполуки?

2. Поясніть, як на основі значень опору розрахувати питому, еквівалентну та молярну електропровідність розчину малорозчинної сполуки.

3. Чому здійснюють багатократне промивання малорозчинної сполуки дистильованою водою?

4. Як змінюється опір розчину над малорозчинною сполукою при багатократному промиванні дистильованою водою?

5. В яких випадках активності у ДР не співпадають із концентраціями відповідних іонів?

6. Як впливають на розчинність малорозчинних сполук температура та наявність сильних електролітів у розчині?

Лабораторна робота № 5.3

Визначення чисел перенесення іонів у розчинах електролітів

Мета роботи. Визначити числа перенесення іонів H^+ і SO_4^{2-} у водному розчині сірчаної кислоти.

Теоретичні відомості

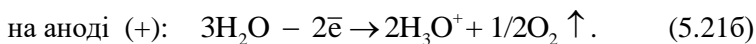
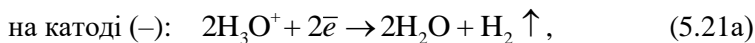
При проходженні через розчин електроліту постійного електричного струму на катоді відбувається відновлення, на аноді – окиснення речовин, присутніх у розчині. Цей процес називається *електролізом*. Згідно із *законом Фарадея* маса речовини m (г), що відновилась або окислилась на електроді є пропорційною загальній кількості електрики Q (Кл), що пройшла через розчин електроліту:

$$m = \frac{Q}{F} \cdot \frac{M}{z} = \frac{I\tau}{F} \cdot E. \quad (5.19)$$

де I – сила струму (А); τ – час (сек), F – число Фарадея, $F = 96485$ Кл·моль $^{-1}$, M (г·моль $^{-1}$) – молярна маса речовини, z – число електронів, що беруть участь в електрохімічному перетворенні однієї формульної одиниці речовини на одному з електродів, E (г·моль·екв $^{-1}$) – еквівалентна маса речовини. Поділивши рівняння (5.19) на еквівалентну масу отримуємо формулу для знаходження кількості еквівалентів перетвореної внаслідок електролізу речовини $n_{\text{екв}}$:

$$n_{\text{екв}} = \frac{Q}{F} = \frac{I\tau}{F}. \quad (5.20)$$

При електролізі розчину сірчаної кислоти на електродах відбуваються такі процеси:



Тобто, іони SO_4^{2-} не беруть участі в окисно-відновних процесах на електродах. Проте, вони *переносять електричний струм*. Переніс

електрики в розчині сірчаної кислоти під час електролізу здійснюється іонами H_3O^+ і SO_4^{2-} . Вони рухаються з різними швидкостями, тому кожен вид іонів переносить в розчині неоднакову частку струму (зауважте, що через кожен електрод при цьому проходить однакова кількість електрики).

Відомо, що *густина струму* j (тобто струм через переріз електроліту одиничної площі), який переноситься іонами певного типу під дією електричного поля з *градієнтом потенціалу* $\text{grad}\phi$ (градієнт потенціалу – фактично, те ж саме, що й напруженість поля) становить:

$$j_i = z_i c_i u_i F \cdot \text{grad}\phi = z_i c_i \lambda_i \cdot \text{grad}\phi, \quad (5.22)$$

де z_i – заряд i -го іону, c_i – його концентрація (моль·л⁻¹), u_i – *абсолютна швидкість* (тобто швидкість руху іону в м·с⁻¹ при напруженості поля 1 В·м⁻¹), λ_i – *еквівалентна електропровідність (рухливість)* іона. Тут враховано, що $\lambda_i = u_i F$.

Густина струму, який переноситься катіонами (j_+) та аніонами (j_-), відповідно становить:

$$j_+ = z_+ c_+ \lambda_+ \cdot \text{grad}\phi, \quad (5.23 \text{ a})$$

$$j_- = z_- c_- \lambda_- \cdot \text{grad}\phi, \quad (5.23 \text{ б})$$

де z_+ , z_- , c_+ , c_- – це заряди та молярні концентрації катіонів та аніонів, відповідно.

Частку електричного струму, що переноситься іонами певного виду, називають *числом перенесення даного іона*, катіона (t_+) або аніона (t_-). Згідно з цим визначенням та враховуючи (5.23), можемо записати:

$$t_+ = \frac{j_+}{j_+ + j_-} = \frac{\lambda_+ z_+ c_+}{\lambda_+ z_+ c_+ + \lambda_- z_- c_-} \quad (5.24 \text{ a})$$

$$t_- = \frac{j_-}{j_+ + j_-} = \frac{\lambda_- z_- c_-}{\lambda_+ z_+ c_+ + \lambda_- z_- c_-}. \quad (5.24 \text{ б})$$

Урахуємо, що з умови електронейтральності розчину випливає, що $z_+ c_+ = z_- c_-$, і отримаємо остаточний вираз для розрахунку чисел перенесення:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{та} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (5.25)$$

Сума чисел перенесення катіона та аніона дорівнює одиниці $t_+ + t_- = 1$.

Числа перенесення іонів в розчинах залежать від їх розмірів, від щільності сольватної оболонки та іонної атмосфери, які оточують іон, і ряду інших факторів, які впливають на швидкість руху іонів.

Існує кілька експериментальних методів визначення чисел перенесення. У *методі Гітторфа* числа перенесення визначають за зміною концентрацій катіонів та аніонів в анодному та катодному просторах електрохімічної комірки, що виникає внаслідок проходження певної кількості електрики через розчин.

Розглянемо застосування методу Гітторфа для визначення чисел перенесення у розчині сірчаної кислоти із платиновими електродами. Нехай через електрохімічну комірку, що містить розчин сірчаної кислоти пропустили 1 Фарадей = 96500 Кл електрики. При цьому в катодному просторі зникне 1 еквівалент іонів H^+ за рахунок електрохімічної реакції (5.21а). Разом із тим, позитивно заряджені іони H^+ надходитимуть у катодний простір, переносячи струм. У відповідності із числом перенесення іону в катодний простір надійде t_+ еквівалентів іонів H^+ . Крім того з катодного простору підуть негативно заряджені іони SO_4^{2-} , у відповідності із числом перенесення t_- їх кількість зменшиться на t_- еквівалентів.

Сумарний матеріальний баланс в катодному просторі:

по H^+ іонам – зникнення $(1 - t_+) = t_-$ еквівалентів (t_- моль);

по SO_4^{2-} іонам – зникнення t_- еквівалентів ($t_-/2$ моль).

Тобто, внаслідок електролізу кількість сірчаної кислоти у катодному просторі зменшиться на t_- еквівалентів, або на $t_-/2$ моль H_2SO_4 .

В анодному просторі за рахунок електрохімічної реакції (5.21б) виникне 1 еквівалент H^+ , а за рахунок міграції до катоду зникне t_+ еквівалентів іонів H^+ . Крім того, в анодний простір надійде з катодного t_- еквівалентів іонів SO_4^{2-} .

Сумарний матеріальний баланс в анодному просторі:

по H^+ іонам – поява $(1 - t_+) = t_-$ еквівалентів (t_- моль);

по SO_4^{2-} іонам – поява t_- еквівалентів ($t_-/2$ моль).

Тобто, внаслідок електролізу кількість сірчаної кислоти у анодному просторі збільшиться на t_- еквівалентів, або на $t_-/2$ моль H_2SO_4 .

Якщо через електрохімічну комірку пропустити не 1 Ф = 96485 Кл, а Q Кл електрики, то зміна кількості молів кислоти у катодному ($\Delta n_{кат}$) та анодному ($\Delta n_{ан}$) просторі задаватиметься так:

$$|\Delta n_{\text{кат}}| = |\Delta n_{\text{ан}}| = t_- \cdot \frac{Q}{F} \cdot \frac{1}{2} \quad (5.26)$$

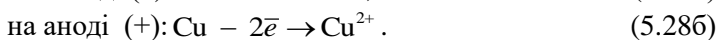
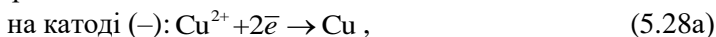
З рівняння (5.26), враховуючи, що $\frac{Q}{F} \cdot \frac{1}{2} = n$ отримуємо формулу для розрахунку числа перенесення іону SO_4^{2-} :

$$t_- = \frac{|\Delta n_{\text{кат}}|}{n} = \frac{|\Delta n_{\text{ан}}|}{n}, \quad (5.27)$$

де n – кількість молів кислоти, яка була розкладена під час електролізу.

Методика проведення експерименту

Загальна кількість електрики, що пройшла через розчин, визначається за допомогою кулонометрів. Мідний кулонометр (ваговий) складається з мідних електродів-пластинок, занурених в розчин сульфату міді. На межі поділу електрод – електроліт відбуваються процеси:



Визначення кількості електрики Q (Кл) або e_F (Ф), що пройшла через розчин, проводиться за рівняннями

$$Q = \frac{m}{31,77} \cdot F \quad (5.29a)$$

$$\text{або } e_F = \frac{m}{31,77}, \quad (5.29b)$$

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

Схему пристрою для визначення чисел перенесення іонів наведено на рис.5.3.

Послідовність виконання роботи

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

2. У мідний кулонометр наливають електроліт – розчин такого складу: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 150 г/л; H_2SO_4 – 50 г/л; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 50 г/л.

3. У посудини електролізера наливають по 100 мл 0,05 н H_2SO_4 .

4. Підключають електролізер до пристрою і пропускають струм силою 20 – 40 мА протягом 1–1,5 год. Записують до звіту час початку і закінчення електролізу, а також силу струму.

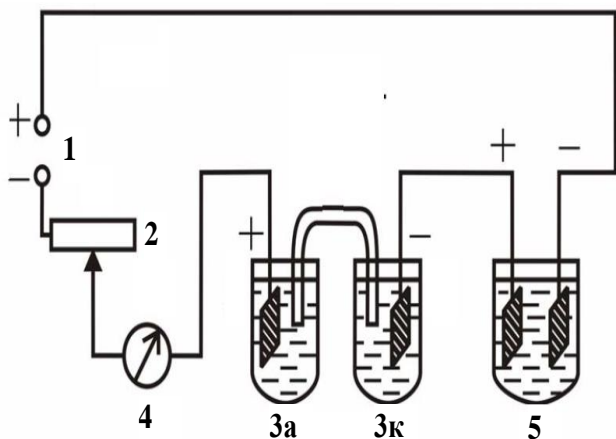


Рис. 5.3. Схема пристрою для визначення чисел перенесення іонів:

- | | |
|--|------------------------|
| 1 – джерело постійного струму; | 3а – анодна посудина, |
| 2 – реостат; | 3к – катодна посудина; |
| 3 – електролізер для визначення чисел перенесення іонів; | 4 – міліамперметр; |
| | 5 – мідний кулонометр. |

5. Під час перебігу електролізу визначають початкову концентрацію H_2SO_4 . Для цього 2–3 аліквоти по 10 мл розчину кислоти відтитровують 0,05 н розчином їдкого натру за присутності фенолфталеїну.

6. Після електролізу вимірюють об'єм розчину кислоти в катодній та анодній посудинах, заносять результати до звіту, після чого з цих розчинів відбирають піпеткою по три аліквоти по 10 мл і титрують їх 0,05 н розчином їдкого натру.

7. Експериментальні дані з титрування заносять до табл. 5.4.

8. Катод мідного кулонометра після промивання і просушування зважують на аналітичних терезах, масу записують у звіті.

Результати титрування розчинів сірчаної кислоти в анодному і катодному просторах

№ проби	Об'єм розчину NaOH, що пішов на титрування 10 мл проби, см ³		
	до електролізу	після електролізу	
		анодний шар	катодний шар
1			
2			
3			
середнє			

Час електролізу: початок, год, хв.
 кінєць, год, хв.
 тривалість, хв

Сила струму, мА.

Концентрація розчину NaOH для титрування C_{NaOH} , моль·л⁻¹.

Об'єм шару, см³: катодного $V_{\text{кат}}$
 анодного $V_{\text{ан}}$

Маса мідного катоду, г: до електролізу
 після електролізу

Маса осадженої міді, г

Обробка результатів

1. **Знаходять** кількість електрики e_F (в фарадеях), що пройшла через розчин, за рівнянням (5.29 б).

2. Тоді кількість молів сірчаної кислоти n , яка розкладалася під час електролізу становить:

$$n = \frac{1}{2} e_F. \quad (5.30)$$

Зміни кількості молів кислоти біля аноду або катоду ($\Delta n_{\text{ан}}$ або $\Delta n_{\text{кат}}$) становлять, відповідно:

$$\Delta n_{\text{ан}} = \frac{1/2 (V_{\text{NaOH, після}} - V_{\text{NaOH, до}}) \cdot V_{\text{ан}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3}}{V_{\text{алікв}}};$$

$$\Delta n_{\text{кат}} = \frac{1/2 (V_{\text{NaOH, після}} - V_{\text{NaOH, до}}) \cdot V_{\text{кат}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3}}{V_{\text{алікв}}}, \quad (5.31)$$

де $V_{\text{NaOH, до}}$ і $V_{\text{NaOH, після}}$ – середні об'єми лугу (в см^3), що витрачався на титрування $V_{\text{алікв}}$ розчину H_2SO_4 (в см^3) до і після електролізу;

$V_{\text{ан}}$, $V_{\text{кат}}$ – об'єм розчину H_2SO_4 (в см^3) відповідно в анодній та катодній посудинах після електролізу;

C_{NaOH} – концентрація розчину лугу, моль $\cdot \text{л}^{-1}$.

З рівнянь (5.30) та (5.31) отримують **остаточне рівняння (5.32)** (див. далі) для розрахунку чисел перенесення. *Окремих розрахунків за формулами (5.30) та (5.31) проводити не треба.*

3. Обчислюють число перенесення t_- іону SO_4^{2-} за анодним простором

$$t_- = \frac{|\Delta n_{\text{ан}}|}{n} = \frac{|(V_{\text{NaOH, після}} - V_{\text{NaOH, до}})| \cdot V_{\text{ан}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3}}{e_{\text{F}} \cdot V_{\text{алікв}}}, \quad (5.32 \text{ а})$$

та за катодним простором

$$t_- = \frac{|\Delta n_{\text{кат}}|}{n} = \frac{|(V_{\text{NaOH, після}} - V_{\text{NaOH, до}})| \cdot V_{\text{кат}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3}}{e_{\text{F}} \cdot V_{\text{алікв}}}, \quad (5.32 \text{ б})$$

4. Обчислюють середнє число перенесення аніону SO_4^{2-} t_- , а також число перенесення протону, як $t_+ = 1 - t_-$.

Література

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: учебное пособие для химических факультетов университетов. – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с. // Глава IV.3, стр. 69–74.

2. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с. // Розд. 4.2, стор. 70–76.

3. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор. 99–105

4. Практические работы по физической химии / под редакцией К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А. М. Пономарева. – 4-е изд., перераб. и доп. –Л.: Химия, 1982. –400 с. // Стор. 180–194.

Контрольні питання

1. Поясніть принцип дії мідного кулонометру (вагового).

2. Сформулюйте закони Фарадея для електролізу.
3. Які процеси відбуваються на катоді та аноді при електролізі водного розчину сульфатної кислоти?
4. Що означає термін "числа перенесення", які експериментальні методи їх визначення вам відомі?
5. Що означають терміни "абсолютна швидкість" та "рухливість іону"?
6. У чому полягає застосування методу Гітторфа для визначення чисел перенесення у розчині сірчаної кислоти?
7. Що можна сказати про величину числа перенесення протону в розчині сірчаної кислоти?

6. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

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

Складні реакції. Паралельні реакції. Оборотної реакції. Зв'язок між константами швидкості та константою рівноваги хімічної реакції. Послідовні (консекутівні) реакції. Метод стаціонарного стану. Поняття лімітуючої стадії.

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

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

Лабораторна робота № 6.1 Вивчення швидкості інверсії сахарози

Мета роботи. Визначити швидкість інверсії сахарози й обчислити константу швидкості реакції.

Теоретичні відомості

Швидкість хімічної реакції визначається зміною концентрації реагентів та вимірюється зміною концентрації в одиниці об'єму реагенту за одиницю часу:

$$r = \pm \frac{dC}{dt} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \times \text{с}} \right] \text{ або } \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \times \text{с}} \right]. \quad (6.1)$$

Знак «+» ставитися до продуктів реакції, знак «-» до вихідних речовин.

Швидкість реакції залежить від різних факторів: природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, наявності каталізаторів тощо. Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин визначається законом діючих мас, згідно з яким при постійній температурі швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин.

Для реакції: $aA + bB = cC + dD$ справедливим є таке кінетичне рівняння:

$$r = k C_A^a C_B^b \quad (6.2)$$

де А та В – речовини, що реагують; k – константа швидкості реакції. Константа швидкості реакції не залежить від концентрації речовин, але залежить від їх хімічної природи та температури реакції. Значення k чисельно дорівнює швидкості реакції при концентрації реагентів, що дорівнюють одиниці. Розмірність константи швидкості відрізняється для реакцій, які належать до різних типів, і в цілому визначається виглядом кінетичного рівняння, що описує певну конкретну реакцію. Залежно від кількості частинок, що беруть участь в елементарному акті, хімічним реакціям притаманна різна молекулярність. Розрізняють мономолекулярні, бімолекулярні та тримолекулярні реакції, що є основою для їх класифікації. Реакції більш високих порядків є вкрай маловірогідними. У кінетичних рівняннях показники ступеня, в який треба підводити концентрації реагентів, не завжди співпадають з їх молекулярністю. Тому, існує класифікація реакцій за більш формальною ознакою, ніж молекулярність – за порядком реакції. Порядок реакції n дорівнює сумі показників ступенів при концентраціях реагентів, що наведені у кінетичному рівнянні. Для реакції, що описується рівнянням (6.2), порядок реакції розраховують наступними чином: $n = a + b$. Швидкість реакції різного порядку описується диференціальними рівняннями:

1-го порядку

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (6.3)$$

2-го порядку

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2, \text{ при } C_{A0} = C_{B0} = C. \quad (6.4)$$

Після інтегрування рівнянь (6.3) або (6.4) отримуємо рівняння, які доцільно використовувати для розрахунку констант швидкості (k) реакцій 1-го та 2-го порядків:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{(C_0 - x)}, \quad (6.5)$$

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right), \quad (6.6)$$

де C_0 – початкова концентрація; C – концентрація речовини на момент часу t ; x – концентрація речовини, що прореагувала до моменту часу t . З рівняння (6.5) бачимо, що для розрахунку константи швидкості реакції 1-го порядку досить використати будь-яку фізико-хімічну характеристику реагуючої речовини, що є пропорційною до її концентрації, а саме: тиск, електропровідність, кут обертання площини поляризації оптично-активної речовини, оптичну щільність та т. інш. Для довільного порядку n кінетичне рівняння має вигляд:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n. \quad (6.7)$$

Інтегрування цього рівняння дає вираз для константи швидкості:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right). \quad (6.8)$$

Іншою важливою кінетичною характеристикою реакції є **період напівперетворення** $\tau_{1/2}$. Періодом напівперетворення називається час, протягом якого реагує половина від початкової кількості речовини. З рівнянь (6.5) та (6.6) випливає:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \quad (6.9)$$

тобто для реакцій 1-го порядку величина $\tau_{1/2}$ не залежить від вихідної концентрації. Для реакції 2-го порядку:

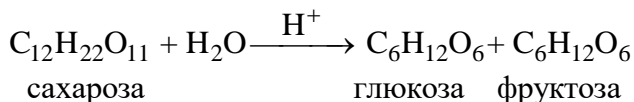
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}. \quad (6.10)$$

Для реакції n -го порядку:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1) \cdot C_0^{n-1}}. \quad (6.11)$$

Методика проведення експерименту

Інверсія тростинного цукру є реакцією гідролізу сахарози, яку каталізують кислоти, а продуктами реакції є моносахариди – глюкоза та фруктоза. Ця реакція широко використовується в промисловому виробництві. Рівняння реакції має такий вигляд:



Реакція є практично незворотною, а за своїм механізмом, як видно з рівняння, є бімолекулярною. Отже, її швидкість може бути розрахована з кінетичного рівняння:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k C_{\text{сахар.}} C_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (6.12)$$

Однак, реакція перебігає у водному розчині, де концентрація води значно перевищує концентрацію сахарози. Тому витратою води (тими молекулами H_2O , що задіяні в реакції) можна знехтувати та вважати концентрацію води постійною. Тоді є справедливим рівняння:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k' C_{\text{сахар.}}, \quad (6.13)$$

тобто реакція, хоча є бімолекулярною, фактично описується кінетичним рівнянням для реакції першого порядку. Константа швидкості реакції може розраховуватися з рівняння:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (6.14)$$

Молекули моносахаридів, сахарози, глюкози та фруктози включно, містять асиметричний атом вуглецю. Це обумовлює оптичну активність цукрів та їх здатність обертати площину поляризації поляризованого світла, що проходить крізь розчини. Ця властивість дозволяє реєструвати процес перебігу реакції гідролізу безпосередньо за допомогою поляриметрії. Відомо, що кут обертання площини поляризації α є прямо пропорційним концентрації C та товщині шару розчину l :

$$\alpha = \pm [\alpha] \cdot C \cdot l, \quad (6.15)$$

де $[\alpha]$ – питоме обертання, тобто обертання при товщині шару $l = 1$ дм і концентрації речовини $C = 1$ г/мл. Знаки «+» та «-» вказують на праве та ліве обертання, відповідно.

Розчин сахарози обертає площину поляризації поляризованого світла праворуч (питоме обертання $[\alpha]$ сахарози становить $+66,55^\circ \cdot \text{мл/дм} \cdot \text{г}$), а суміш продуктів гідролізу сахарози – ліворуч ($[\alpha]$ глюкози дорівнює $+52,56^\circ \cdot \text{мл/дм} \cdot \text{г}$, а $[\alpha]$ фруктози, відповідно, $-91,90^\circ \cdot \text{мл/дм} \cdot \text{г}$). При інверсії сахарози та накопиченні фруктози та глюкози, кут обертання площини поляризації світла для реакційної суміші зменшується до 0° , після чого величина кута стає негативною, надалі вона наближається до граничного значення α_∞ , що відповідає закінченню реакції інверсії.

Якщо кут обертання в початковий момент становить α_0 , а в момент часу τ від початку реакції дорівнює α_τ , то різниця $(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ пропорційна початковій концентрат сахарози, а різниця $(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$ пропорційна концентрації сахарози в момент часу τ . Отже, константа швидкості реакції визначається за формулою:

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha_\tau - \alpha_\infty)}. \quad (6.16)$$

Таким чином, константу можна розрахувати експериментально, визначивши значення α_τ і α_∞ та побудувавши графік з отриманих даних, з якого можна знайти величину α_0 .

Для визначення кута обертання площини поляризації світла використовують напівтіньовий поляриметр типу СУ-2, схему якого зображено на рис. 6.1.

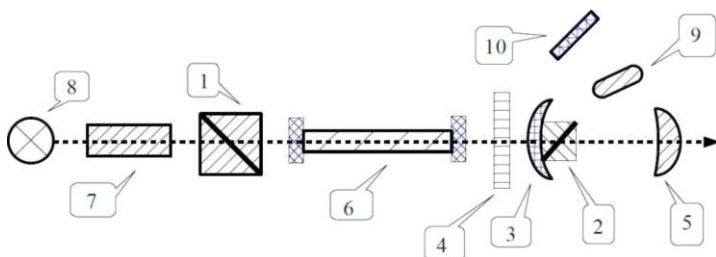


Рис. 6.1. Схема напівтіньового поляриметра:

1 – поляризатор; 2 – аналізатор; 3 – показчик; 4 – лімб;
5 – окуляр; 6 – поляриметрична трубка; 7 – світлофільтр;

8 – джерело світла; 9 – лупа; 10 – дзеркальце.

Основними частинами поляриметра є поляризатор 1, проходячи через який, промінь стає плоскополяризованим, та аналізатор 2, що вимірює кут обертання площини поляризації. Поляризатор 1 складається з двох призм Ніколя, причому, менша призма перекриває половину поля зору. Площини поляризації цих двох призм знаходяться під деяким кутом одна до одної, тому поле зору, що спостерігається в окуляр 5, розділене на 2 частини, які розрізняються за кольором та яскравістю освітлення. Поляризатор в приладі закріплений жорстко, він є нерухомим. Аналізатор (або призма Ніколя) може обертатися навколо оптичної осі приладу.

У напівтіньовій поляриметрії положення площини поляризації світла, що проходить крізь рідину, визначається по настанню рівномірної слабкої освітленості в окулярі приладу для всього поля зору (установка на півтінь). Таке положення називається напівтіньовим і приймається за нульове положення приладу (положення б на рис. 6.2).

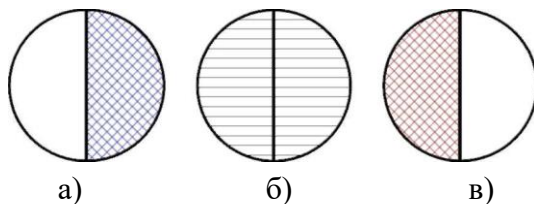


Рис. 6.2. Положення площини поляризації поляриметра

У правильно знайденому напівтіньовому положенні подальший найменший поворот аналізатора, праворуч або ліворуч, призводить до порушення рівномірності освітлення обох половинок поля зору (див. рис. 6.2а і 6.2в). Тому, якщо між поляризатором та аналізатором помістити поляриметричну трубку 6, заповнену розчином оптично-активної речовини, то відбудеться зміна площини поляризації світлових променів, що проходять крізь розчин. Для повернення до нульового (напівтіньового) положення поляриметра слід повернути аналізатор на кут, рівний куту обертання площини поляризації досліджуваної речовини.

Кут обертання зазвичай відраховують за розташованою на покажчику 3 нижньою частиною шкали (лімбом), яка рухається при обертанні аналізатора відносно нерухомої верхньої частини шкали (ноніусу), як це зображено на рис. 6.3. Точність реєстрації кута

становить $0,05^\circ$. Нуль ноніуса вказує число градусів із точністю до $\pm 1^\circ$. Десяткові частки градуса вираховують за поділкою ноніуса, яка збігається із однією з поділок шкали. На рис. 6.3 положення лімба відповідає значенню кута $+21^\circ$. Дев'ята від нуля поділка ноніуса точно збігається із однією з поділок шкали лімба, це означає, що показники приладу відповідають значенню кута $+20,9^\circ$. Якщо ж цифри за шкалою зростають зліва направо, то і за ноніусом потрібно шукати поділку праворуч від нуля та додавати знайдені десяті долі градуса до цілих значень. В розглянутому випадку кут обертання позитивний, однак, якщо положення шкали відносно нуля ноніуса таке, що цифри на шкалі зростають вліво від нуля, то у цьому випадку кут обертання буде негативним, зі знаком мінус. При визначенні чисельного значення такого кута за ноніусом знаходять число поділок вліво від нуля (що збігається зі шкалою ділення) та додають аналогічно знайдені десяті долі градуса до цілих.

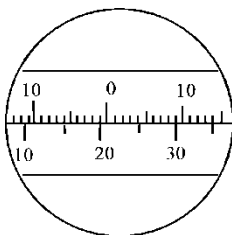


Рис. 6.3. Відлік за шкалою поляриметра

Послідовність виконання роботи

1. Готують 20 мл водного 10–20 мас.% розчину сахарози. Зважену сахарозу переносять в мірну колбу, додають дистильовану воду, розчиняючи в ній сахарозу. Якщо розчин каламутний, його необхідно профільтрувати. До одержаного розчину додають 20 мл 3 н розчину соляної кислоти. Момент вливання кислоти відзначають за допомогою годинника, він є початком реакції.

2. Суміш ретельно перемішують круговими рухами колби та швидко заливають у попередньо промиту дистильованою водою поляриметричну трубку, а потім переливають назад в колбу, весь час помішуючи. Ця процедура необхідна для промивання поляриметричної трубки досліджуваним розчином. Після чого розчин заливають в трубку, стежачи, щоб у трубці не залишалося бульбашок повітря. Для цього її наповнюють до країв таким чином, що рідина утворює опуклий меніск. Потім, зверху, обережно підносять скельце та опускають його точно на торець трубки.

3. Трубку вставляють в поляриметр та проводять перший вимір. Наступні вимірювання проводять через 5, 10, 15, 20 та 25 хв. Всього треба зробити 10–20 вимірів. Кут обертання визначають, знаходячи напівтіньове положення поляриметра.

4. Результати спостережень заносять у табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Результати кінетичного експерименту

№ досліду	Момент відліку		Кут обертання α_t , град.	$(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	k , с^{-1}
	За годинником	Від початку реакції, хв.				

Обробка результатів

1. На основі одержаних даних кута обертання α_t та врахувавши, що α_∞ дорівнює $-12,8^\circ$ розраховують значення $(\alpha_t - \alpha_\infty)$ і $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$. Результати заносять в табл. 6.1.

2. Будують графік залежності $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$. Величину $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ знаходять екстраполяцією, до перетину графіка з віссю ординат (ОУ), що відповідає початковому моменту часу $t = 0$.

3. Обчислюють константу швидкості реакції для кожного моменту часу за рівнянням (6.16). Розраховують значення $k_{\text{сер}}$, як середнє арифметичне всіх значень k_i .

4. Знаходять константу швидкості реакції інверсії сахарози k з графіка $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$, як тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис, узятий із протилежним знаком.

5. Порівнюють величини констант швидкості досліджуваної реакції, які одержано графічним та аналітичним методами.

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 71–74.

2. Практикум по физической химии / под ред. С. В. Горбачева. – М.: Высшая школа, 1974. – С. 322–338, 354–360.

Контрольні питання

- 1.Що таке порядок реакції, чим він відрізняється від молекулярності? Що таке період напівперетворення?
- 2.Що таке інверсія сахарози?
- 3.Чому неможливо визначити α_0 експериментально?
- 4.Як розраховується константа швидкості для реакції першого порядку?

7. КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ У ГОМОГЕННИХ СИСТЕМАХ

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

Мономолекулярні реакції в газах. Застосування теорії активного комплексу до мономолекулярних реакцій. Теорія **Ліндемана**.

Ланцюгові процеси. Нерозгалужені ланцюгові реакції, довжина ланцюга. Механізм та кінетика нерозгалужених ланцюгових реакцій. Розгалужені ланцюгові реакції. Метод напівстаціонарного стану. Півострів спалахування.

Лабораторна робота № 7.1

Вивчення кінетики реакції йодування ацетону

Мета роботи. Визначити середню константу швидкості реакції йодування ацетону.

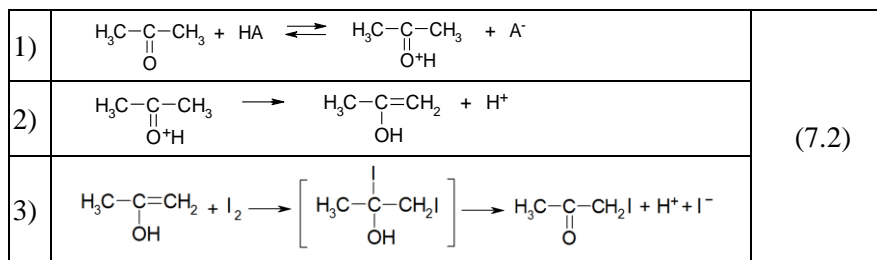
Теоретичні відомості

Йодування ацетону у водному розчині перебігає за простим стехіометричним рівнянням:



Однак, цей процес належить до *складних реакцій* і його стехіометричне рівняння не може бути використано для запису кінетичного рівняння, як це прийнято при описанні *елементарних процесів*. Численні дослідження кінетики цієї реакції за різних умов вказують на незалежність швидкості її перебігу від концентрації йоду. Більше того, визначені *константи швидкості* галогенування значної кількості карбонільних сполук хлором, бромом та йодом є практично

однаковими, що дозволяє зробити висновок про незалежність швидкості галогенування від реакційної здатності галогену. Виявляється, що подібні значення константи швидкості мають і інші процеси за участю карбонільних сполук такі як рацемізація, дейтерообмін, окиснення й деякі інші. Наведені факти вказують на складний механізм перебігу даних процесів, а їх близькі за значенням константи швидкості було пояснено однаковою *лімітуючою стадією* – утворенням *енольної форми* карбонільної сполуки. Енольна форма є активною проміжною сполукою, яка бере участь у всіх вище згаданих процесах перетворення карбонільних сполук. На основі одержаних експериментальних даних, для йодування ацетону (7.1) було запропоновано такий *стехіометричний механізм*:



Перша стадія – протонування ацетону перебігає за участі сполук (НА), які мають кислотні властивості. Ця стадія є рівноважною і при сталій температурі концентрація протонованої форми ацетону суттєво залежить від рН середовища. Чим більшою буде концентрація протонованої форми, тим легше буде перебігати друга (лімітуюча) стадія – енолізація ацетону. Енольна форма ацетону є менш вигідною енергетично (на 55–70 кДж/моль), ніж кетонна форма, тому її утворення ускладнене. Наприклад, за нейтрального рН концентрація енольної форми в ацетоні не перевищує 2–3 ppm. Необхідно зазначити, що за відсутності йоду, друга стадія є оборотною, причому рівновага і першої і другої стадій зміщена ліворуч, у бік утворення кетонної форми ацетону. Третя стадія – приєднання йоду є швидкою і необоротною.

Згідно із запропонованою кінетичною схемою (7.2), із застосуванням квазістаціонарного наближення для протонованої форми ацетону та його енольної форми, швидкість йодування ацетону (r) у водному розчині можна описати за допомогою *диференціального рівняння*:

$$r = kC_A C_{\text{HA}}, \quad (7.3)$$

де k – константа швидкості йодування ацетону, C_A – концентрація ацетону, $C_{\text{на}}$ – загальна концентрація сполук, які можуть брати участь в протонуванні ацетону (перша стадія схеми (7.2)). Практично, $C_{\text{на}}$ складається лише з внеску сильних кислот, які були присутні в реакційній суміші на початку реакції, та HI , яка є продуктом йодування ацетону (7.1). Варто пам'ятати, що в загальному випадку k – є ефективною константою, яка дорівнює константі швидкості другої стадії схеми (7.2).

Реакція йодування ацетону формально належить до реакцій загального кислотно-основного каталізу та прискорюється під дією сполук, що мають як кислотні, так і основні властивості. Рівняння (7.3) цілком узгоджується з результатами експериментальних досліджень та наведеним механізмом (7.2). Зокрема, із погляду хімічної кінетики, незалежність швидкості складного процесу від концентрації одного з реагентів (йоду), вказує на те, що він не бере участі в лімітуючій стадії. Як впливає з наведеної кінетичної схеми (7.2) і рівняння (7.3), йодування ацетону є прикладом автокаталітичного процесу, оскільки утворення продукту реакції (йодацетону) супроводжується утворенням сполуки HI , яка прискорює подальше йодування ацетону. По мірі перебігу йодування, швидкість реакції пройде через максимум за рахунок збільшення концентрації кислоти та зменшення концентрації ацетону (рис. 7.1).

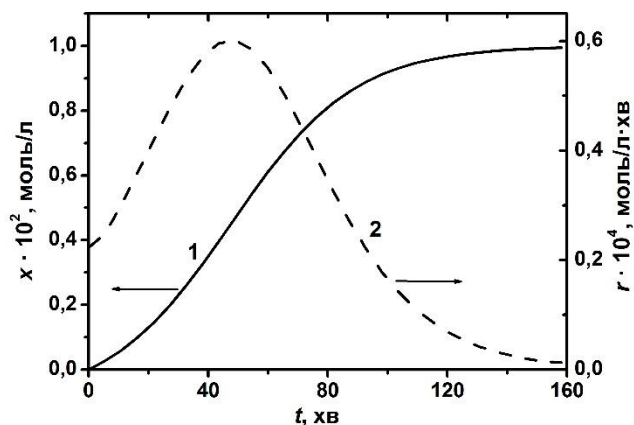


Рис. 7.1. Типові залежності концентрації йодацетону (1) та швидкості йодування ацетону (2) від часу

Для одержання *інтегральної форми* рівняння (7.3), позначимо поточну концентрацію продукту реакції як x і запишемо загальне рівняння швидкості (7.3) у вигляді:

$$r = \frac{dx}{dt} = k(C_0 - x)(C_{H^+} + x), \quad (7.4)$$

де C_0 та C_{H^+} – вихідні концентрації ацетону та протонів (сильної кислоти), відповідно.

Розв'язок диференціального кінетичного рівняння (7.4) дозволяє одержати інтегральне кінетичне рівняння:

$$\ln \frac{C_0(C_{H^+} + x)}{C_{H^+}(C_0 - x)} = (C_0 + C_{H^+})kt, \quad (7.5)$$

на основі якого можна визначити константу швидкості реакції йодування ацетону.

Послідовність виконання роботи

1. *Підготовка до досліджень.* Приготувати чисті і сухі піпетки на 10 та 25 мл, мірну колбу об'ємом 250 мл, 0,1 н розчин йоду в 4% розчині KI, розчин HCl (концентрація задається викладачем), 0,1 н розчин ацетону, 0,1 н розчин NaHCO₃, 0,01 н розчин Na₂S₂O₃, розчин крохмалю, дистильовану воду. Якщо реакція буде перебігати за кімнатної температури (без додаткового термостатування), треба переконатися, що всі компоненти мають однакову температуру. При необхідності проводити реакцію за інших температур, всі компоненти треба помістити в термостат за 15–20 хв. до приготування реакційної суміші.

2. *Приготування реакційної суміші.* У мірну колбу об'ємом 250 мл налити 25 мл 0,1 н розчину йоду в 4% розчині KI, 1 н розчин HCl (об'єм задається викладачем) і приблизно 165–170 мл води (в мірній колбі має залишитися 30–35 мл до мірної позначки). Долити в мірну колбу 25 мл 0,1 н розчину ацетону або 2 г ацетону (наважку брати на аналітичних терезах в закритому бюксі). Після вливання ацетону реакційний об'єм довести до 250 мл та ретельно перемішати. За початок реакції прийняти момент вливання ацетону в реакційну суміш.

3. *Одержання кінетичних даних.* Після приготування реакційної суміші відразу відібрати аліквоту (10 мл), відмічаючи цей момент за годинником як час t_1 . Аліквоту перенести в колбу (стакан) для титрування, в якій міститься 25 мл 0,1 н розчину NaHCO₃ і титрувати 0,01 н розчин Na₂S₂O₃ у присутності крохмалю. Значення об'єму 0,01 н розчину Na₂S₂O₃, що пішов на титрування (V_{t1}) заносять у таблицю.

За ходом реакції необхідно слідкувати за результатами аналізу проб, які треба відбирати через певні інтервали часу. Наприклад, другу пробу можна відібрати через 5–10 хв. після першої. За результатами перших двох титрувань встановити, через який інтервал часу належить відбирати наступні проби. Цей інтервал визначається так, щоб витрата розчину тіосульфату натрію на кожну наступну пробу зменшувалась на 1–3 мл. Залежно від того, як проходить реакція, час між послідовним відбиранням проб необхідно поступово збільшувати (наприклад, перші три титрування проводять через 5–10 хв, потім два – через 15 хв, ще два – через 20 хв і одне титрування – через 25 хв). Для одержання надійних результатів необхідно відібрати не менше семи–дев'яти проб.

4. *Поточні розрахунки.* Концентрацію продукту реакції (x) в момент часу t визначають за формулою:

$$x = \frac{V_0 - V_t}{V} \cdot \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2}, \quad (7.6)$$

де V_0 і V_t – об'єми (мл) розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витрачені на титрування проби V (мл) в момент часу $t=0$ і t , відповідно. $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – молярність розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (моль/л). Величину V_0 можна визначити двома способами. Перший спосіб полягає у титруванні 10 мл розчину, який складається з 25 мл 0,1 н розчину йоду в 4% розчині KI, певного об'єму 1 н розчину HCl та води до 250 мл. Другий спосіб визначення V_0 полягає у побудові графіку $V_t = f(t)$ та екстраполяції цього графіку на $t=0$.

5. *Визначення константи швидкості.* Константу швидкості йодування ацетону визначають двома методами. Перший (розрахунковий) метод полягає в обчисленні константи швидкості для кожної експериментальної точки за рівнянням (7.5). Одержані значення заносять до таблиці і визначають середнє значення константи швидкості. За другим (графічним) методом будують залежність у координатах рівняння (7.5). За МНК проводять лінійну апроксимацію даних і визначають константу швидкості з тангенсу кута нахилу.

6. Якщо проводили декілька дослідів, необхідно визначити k за різних температур, а потім визначити енергію активації з графіку в координатах $\ln k - 1/T$ за МНК.

7. Провести порівняння одержаних констант швидкості з довідниковими та обчислити похибку експерименту.

Отримані дані записати в табл. 7.1.

Таблиця 7.1

Результати дослідження кінетики йодування ацетону

Вихідні умови:

Температура досліджу, °C = Об'єм 1 н розчину HCl, мл = C_0 та C_{H^+} , моль/л = V_0 , мл =					
№	Час вимірювання (за годинником)	Час від початку реакції, хв	Об'єм 0,01 н розчину $Na_2S_2O_3$, мл	Концентр. продукту, моль/л	Константа швидкості, л/моль·хв
1.					
2.					

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 76–79.
2. Практикум по физической химии / под ред. И. В. Кудряшова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1986. – С. 319–345.
3. Практические работы по физической химии / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – М.: Химия, 1967. – С. 217–225.
4. Яцимирський В.К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 356–357.

Контрольні питання

1. Що таке стехіометричний механізм реакції?
2. Чому швидкість йодування ацетону не залежить від концентрації йоду?
3. Як за допомогою метода «квазістаціонарних концентрацій» одержати рівняння швидкості йодування ацетону?
4. Що таке «квазірівноважне наближення»? Як воно використовується при виведенні загального рівняння швидкості?
5. Що таке лімітуюча стадія? Як пов'язані між собою швидкість (константа швидкості) лімітуючої стадії та швидкість (константа швидкості) складного процесу?
6. Чим кінетика автокаталітичної реакції відрізняється від кінетики інших складних реакцій?

Вивчення кінетики реакції йодування ацетону фотометричним методом

Для вимірювання концентрації йоду у досліджуваних розчинах використовують спектрофотометр Ulab 102UV (рис.7.2). Вимірювання оптичної густини (D) здійснюють при фіксованій довжині випромінювання $\lambda = 520$ нм. Згідно закону Ламберта-Бера, який описує поглинання світла, оптична густина становить:

$$D = K \cdot l \cdot c, \quad (7.7)$$

де K – коефіцієнт абсорбції світла для розчину йоду, l – товщина розчину, який поглинає світло, c – концентрація розчину йоду. Для встановлення значення K здійснюють вимірювання оптичної густини розчинів йоду відомої концентрації та будують калібрувальний графік. Здійснивши опис експериментальної залежності D від c за допомогою МНК отримують рівняння, яке пов'язує оптичну густина з концентрацією йоду (рис. 7.3).

Із даних вимірювання оптичної густини досліджуваного розчину в різний момент часу розраховують значення концентрації йоду c . Звідки розраховують концентрацію продукту реакції x :

$$x = c_0 - c, \quad (7.8)$$

де c_0 – вихідна (початкова) концентрація йоду, c – концентрація розчину йоду в момент вимірювання (t).

Отримані значення x використовують для розрахунку константи швидкості реакції йодування ацетону:

$$k = \frac{1}{(c_0 + c_0(H^+)) \cdot t} \ln \frac{c_0 \cdot (c_0(H^+) + x)}{c_0(H^+) \cdot (c_0 - x)} \quad (7.9)$$

де c_0 – початкова концентрація йоду, c_0 – концентрація розчину йоду в момент вимірювання (t), $c_0(H^+)$ – початкова концентрація H^+ . Константу швидкості також можна отримати побудувавши залежність

$\ln \frac{c_0 \cdot (c_0(H^+) + x)}{c_0(H^+) \cdot (c_0 - x)}$ від t . Після опису даної залежності методом МНК

отримуємо $y = A + Bt$, де що $B = k(c_0(H^+) + c_0)$.

Хід роботи.

За 20 хвилин перед початком вимірювання необхідно включити прилад для того, щоб відбулась самодіагностика. При цьому відсік для вимірювання розчинів повинен бути пустий. В ході виконання самодіагностики відкривати кришку відсіку **заборонено**. Після

виконання програми діагностики відбувається підготовка приладу до вимірів (тривалість 20 хв).



Рис. 7.2. Спектрофотометр Ulab 102UV.

Якщо прилад знаходиться в режимі вимірювання оптичної густини (A-mode) із встановленою довжиною хвилі, тоді на екрані буде картина подібна до наведеної (довжина хвилі має бути 520.0 нм).

546.0nm		0.000Abs
No.	WL	Abs
1	546.0	0.000
2	546.0	0.000
3	546.0	0.000

Для того, щоб перейти в режим вимірювання оптичної густини необхідно натиснути кнопку “MODE” та перемістити кнопками із стрілками “←” чи “→” на позицію “A” та натиснути “ENTER/START”.

WL: 546.0 nm	ENTER ESC	546.0nm 0.000Abs
0.000		No. WL Abs
[T] [A] [C] [F]		1 546.0 0.000
		2 546.0 0.000
		3 546.0 0.000

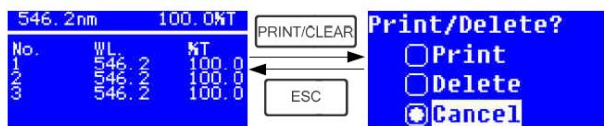
Для встановлення довжини хвилі (у випадку, якщо прилад показує значення відмінне від **520 нм**) натиснути кнопку “GOTO” та стрілками вибрати необхідне значення. Для підтвердження натиснути “ENTER/START”.

546.2nm 100.0%T	GOTO ESC	Setup WL.
No. WL %T		WL=546.0nm
1 546.2 100.0		Please Input WL.
2 546.2 100.0		WL= 546.0
3 546.2 100.0		

Для калібровки поставте еталонний розчин (кювету з дистильованою водою) на шляху світлового потоку та натисніть кнопку “ZERO”. Для вимірювання оптичної густини досліджуваного розчину (розчин, який містить йод, кислоту та ацетон) поставте відповідну

кювету на шляху світowego потоку та натисніть кнопку “ENTER/START”. Результат (номер, довжина хвилі та оптична густина) відобразиться у списку на екрані. Вимірювання проводять стільки раз, скільки вимагає процес дослідження кінетики реакції йодування ацетону. Для зручності вимірювання на спектрофотометрі роблять у той же час, коли встановлюють концентрацію йоду титруванням (коли аліквоту переносять в колбу з NaHCO_3).

Для того, щоб очистити збережені дані необхідно натиснути кнопку “PRINT/CLEAR”, перемістити курсор на пункт “DELETE” та натиснути “ENTER/START” для підтвердження.



Після закінчення вимірів кювети із розчинами необхідно забрати з відсіку вимірювання, щоб випари не пошкодили дзеркало. Будь-який розчин у відсіку це шлях до корозії приладу. Кювети після закінчення вимірювання повинні бути ретельно очищені, для того щоб виключити похибку вимірювання.

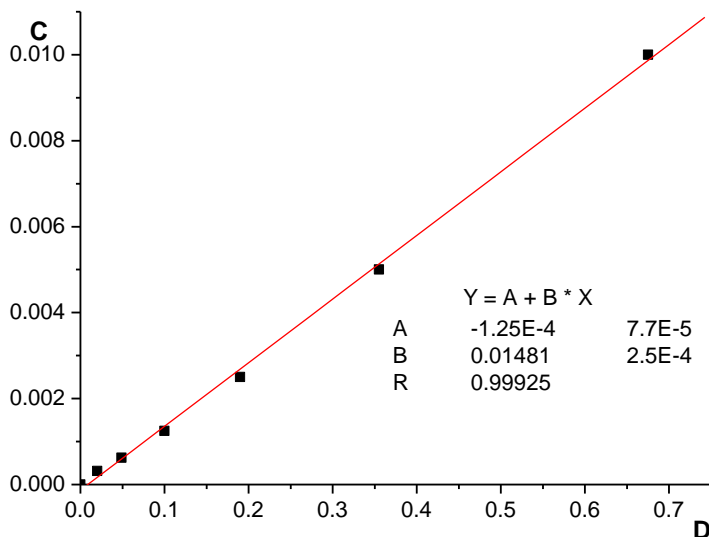


Рис. 7.3. Калібрувальний графік залежності концентрації водних розчинів йоду від оптичної густини.

8. ГОМОГЕННИЙ ТА ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

Визначення каталізу. Загальні принципи каталізу. Різниця між каталізмом та ініціюванням хімічних реакцій. Роль каталізу в промисловості та живій природі. Класифікація каталізаторів та каталітичних реакцій: гомогенний, гетерогенний та ферментативний каталіз.

Гомогенний каталіз. Каталіз у газовій фазі. Теорія проміжних сполук у каталізі. Каталіз у розчинах. Кисотно-основний каталіз, загальний та специфічний. Рівняння Бренстеда. Механізми кислотного основного каталізу, пуш-пульний механізм.

Каталіз окисно-відновних реакцій у розчинах. Каталіз комплексними сполуками перехідних металів. Коливальні каталітичні реакції. Визначення швидкості гетерогенно-каталітичної реакції та питома активність каталізатора, правило Борескова. Активність та селективність гетерогенних каталізаторів. Дифузійна та кінетична області проходження гетерогенно-каталітичних процесів. Кінетика гетерогенно-каталітичних реакцій на однорідних поверхнях, стадії каталітичних процесів. Кінетика реакцій на неоднорідних поверхнях. Механізми деяких гетерогенно-каталітичних процесів. Нестационарні явища у гетерогенному каталізі.

Гетерогенні каталізатори. Кисотно-основні каталізатори. Каталізатори окисно-відновних реакцій. Активні центри гетерогенних каталізаторів. Каталітичні властивості металів.. Нанесені металічні каталізатори, роль носія. Розведені шари, теорія ансамблів Кобозєва. Роль структурного фактора в каталізі на металах, структурно-чутливі та структурно-нечутливі реакції. Каталіз на металічних монокристалах. Промотори та їх роль в гетерогенному каталізі. Отруєння каталізаторів. Проблеми каталізу в реакціях за участю складних молекул. Теорія мультиплетів Баландіна.

Лабораторна робота № 8.1.

Вивчення кінетики омилення естерів у присутності іонів гідроксилу

Мета роботи. Визначити константу швидкості реакції омилення естеру в присутності OH^- іонів.

Методика роботи

Реакцію омилення естерів проводять у водному розчині у надлишку лугу, наприклад:



Ця реакція перебігає за другим порядком, тож константу швидкості для неї можна розрахувати за наступним рівнянням:

$$k = \frac{V}{(a-b)\tau} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}, \quad (8.2)$$

де a і b – початкові кількості реагентів, x – кількість естеру, що прореагувала до моменту часу τ .

Кількості реагентів через певні інтервали часу визначають шляхом титрування однакових об'ємів (по 5 мл суміші) розчином кислоти концентрації C_K .

Позначимо через V_0 , V_τ і V_∞ об'єми кислоти (в мл), що йдуть на нейтралізацію лугу у пробі в початковий момент часу, в момент часу τ та в кінці реакції, відповідно. Тоді початкову кількість лугу у пробі можна розрахувати за формулою:

$$a = V_0 C_K \cdot 10^{-3} \quad (8.3)$$

Оскільки естер із лугом при омиленні реагують у співвідношенні 1:1, то початкову кількість молів естеру у пробі визначають за різницею між початковою і кінцевою кількістю лугу:

$$b = (V_0 - V_\infty) C_K \cdot 10^{-3}. \quad (8.4)$$

Відповідно,

$$a - b = V_\infty C_K \cdot 10^{-3}. \quad (8.5)$$

Кількість молей лугу у пробі у момент часу τ дорівнює

$$a - x = V_\tau C_K \cdot 10^{-3}. \quad (8.6)$$

Тоді

$$x = (V_0 - V_\tau) C_K \cdot 10^{-3}. \quad (8.7)$$

Кількість молей естеру в пробі в момент часу τ дорівнює

$$b - x = (V_\tau - V_\infty) C_K \cdot 10^{-3}. \quad (8.8)$$

Таким чином, підставляючи отримані співвідношення в рівняння для константи швидкості, отримаємо:

$$k = \frac{5}{V_\infty C_K \tau} \ln \frac{(V_0 - V_\infty) V_\tau}{(V_\tau - V_\infty) V_0}. \quad (8.9)$$

Це рівняння можна переписати в лінеаризованій формі:

$$\ln \frac{V_{\tau}}{V_{\tau} - V_{\infty}} = \ln \frac{V_0}{V_0 - V_{\infty}} + \frac{k V_{\infty} C_{\text{к}}}{5} \tau. \quad (8.10)$$

Таким чином, константу швидкості реакції омилення естеру в присутності іонів OH^- можна знайти за тангенсом кута нахилу лінійної залежності в координатах $\ln \frac{V_{\tau}}{V_{\tau} - V_{\infty}} - \tau$. Із лінеаризованої форми кінетичного рівняння можна також знайти і початковий об'єм V_0 кислоти, необхідний для нейтралізації лугу в початковий момент часу, адже початок реакції встановити важко. Відрізок, що відсікає на осі ординат отримана пряма буде дорівнювати $\ln \frac{V_0}{V_0 - V_{\infty}}$, звідки знаходять V_0 .

Послідовність виконання роботи

1. Змішують 5 мл естеру та 50 мл 0,0025 н NaOH. Суміш доводять до об'єму 100 мл. Момент змішування розчинів є моментом початку реакції.
2. Через кожні 3–5 хв відбирають перші три проби по 5 мл та титрують HCl в присутності фенолфталеїну до зникнення рожевого забарвлення.
3. Наступні проби відбирають через 10–15 хв. За реакцією спостерігають 1,5 – 2 години, послідовно відбираючи для аналізу проби.
4. Результати вимірювань і розрахунків заносять у табл. 8.1.

Таблиця 8.1

Результати дослідження кінетики омилення ацетону

Час (τ), хв	V_{τ} , моль/л	$(V_{\tau} - V_{\infty})$, моль/л	$\ln \frac{V_{\tau}}{V_{\tau} - V_{\infty}}$	k , л·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹

5. Будують лінійну залежність в координатах $\ln \frac{V_{\tau}}{V_{\tau} - V_{\infty}} - \tau$ і знаходять константу швидкості реакції омилення за тангенсом кута нахилу прямої.

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 88–89.
2. Практические работы по физической химии / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – М.: Химия, 1967. – С. 217–242.
4. Яцимирський В. К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 347–348.

Контрольні питання

1. Виведіть кінетичне рівняння реакції 2-го порядку з різними початковими концентраціями вихідних реагентів.
2. Як початкові і поточні кількості реагентів виражаються через об'єми кислоти, що пішла на титрування проб в різні моменти часу?
3. Лінеаризована форма кінетичного рівняння 2-го порядку з різними початковими концентраціями вихідних реагентів. Визначення константи швидкості реакції омилення естеру з використанням лінеаризованої форми кінетичного рівняння.
4. Чому початковий об'єм кислоти V_0 , необхідний на титрування проби на початку реакції, практично важко визначити? Як його можна знайти?

Лабораторна робота № 8.2.

Встановлення кінетичних параметрів реакції мутаротації глюкози

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

Теоретичні відомості

Кристалічні форми α - та β -глюкози є достатньо стійкими, проте у розчині кожна з них перетворюється на рівноважну суміш обох форм. Спостерігати за цим процесом можна, слідкуючи за зміною кута оптичного обертання: для α -мономера питоме обертання $[\alpha]$ (тобто обертання при товщині шару розчину $l = 1$ дм і концентрації речовини $C = 1$ г/мл) дорівнює $+112^\circ$, для β -мономера воно становить $+18,7^\circ$. Таким чином, при переході α -форми глюкози в β -форму буде спостерігатися зменшення кута оптичного обертання, в протилежному випадку кут обертання буде зростати. Зміна питомого обертання буде відбуватися до рівноважного значення $+52,5^\circ$ (при цьому у водному

розчині в рівновазі присутні 38% α -глюкози та 62% β -глюкози). Це явище відоме під назвою **мутаротації**.

Мутаротація (від лат. *Muto* «змінюю» та лат. *Rotatio* «обертання») – самочинна зміна величини кута обертання площини поляризації світла, притаманна свіжоприготовленим розчинам деяких оптично активних сполук. Процес мутаротації каталізується як кислотами, так і основами. Найвідоміший приклад – мутаротація свіжоприготовленого розчину однієї з форм глюкози, яка пояснюється встановленням такої рівноваги:



Мутаротація глюкози – **оборотна** реакція першого порядку. Схематично її можна зобразити $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$. Тож, швидкість реакції визначатиметься за рівнянням:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1(a - x) + k_2(b + x), \quad (8.11)$$

де k_1 та k_2 – константи швидкості прямої і зворотної реакції відповідно, a та b – початкові концентрації вихідних речовин і продуктів, x показує наскільки змінюється концентрація вихідної речовини і продукту реакції з часом. Інтегруючи диференційне рівняння за умови, що відоме рівноважне значення \bar{x} , тобто наскільки змінилися концентрації a та b при досягненні рівноважного стану, можна отримати вираз для знаходження суми констант прямої і зворотної реакцій:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\bar{x}}{\bar{x} - x} \quad (8.12)$$

Коли за реакцією слідкують за допомогою поляриметра, рівняння перетворюється на наступне:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}, \quad (8.13)$$

де α_0 та α_∞ – кути оптичного обертання площини поляризації на початку реакції та при повному її завершенні; α_τ – поточне значення кута оптичного обертання площини поляризації у момент часу τ .

Рівняння для знаходження суми констант прямої і зворотної реакцій можна переписати, надавши йому лінеаризованої форми:

$$\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - k_\Sigma \tau, \quad (8.14)$$

де $k_\Sigma = k_1 + k_2$. Таким чином, якщо знати, як змінюється з часом кут обертання площини поляризації світла α_τ і кут обертання площини поляризації світла в стані рівноваги α_∞ , то, побудувавши лінійну залежність в координатах $\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty) - \tau$, можна знайти значення k_Σ за тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис:

$$k_\Sigma = k_1 + k_2 = -\tan \alpha. \quad (8.15)$$

Послідовність виконання роботи

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

1. Зважити дві наважки кристалічної глюкози, кожна по 5 г.
2. Одну з наважок переносять у мірну колбу на 50 мл, яку швидко заповнюють водою. Колбу декілька разів струшують до повного розчинення глюкози. Розчин відфільтровують і виливають у поляриметричну трубку. З цього моменту починають заносити значення часу (τ) та відповідних кутів оптичного обертання площини поляризації (α_τ) до табл. 8.2.

Таблиця 8.2

Кінетичні дані для реакції мутаротації глюкози за відсутності каталізатора

τ , хв (сек)	α_τ	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	$k_\Sigma = k_1 + k_2$

3. Дослід повторюють у присутності HCl, концентрацію розчину якої вказує викладач. Значення часу (τ) та відповідних кутів оптичного обертання площини поляризації (α_τ) занести до табл. 8.3.

Таблиця 8.3

Кінетичні дані для реакції мутаротації глюкози у присутності каталізатора

$C_{H^+} =$ моль/л			
τ , хв (сек)	α_τ	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	$k_\Sigma = k_1 + k_2$

4. Для обох дослідів знаходять сумарні значення констант швидкості (k_Σ) з тангенсів кутів нахилу залежностей $\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = f(\tau)$.

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 79–82.
2. Практикум по физической химии / под редакцией И. В. Кудряшова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1986. Стор. 319–345.
3. Практикум по физической химии. / под ред. С. В. Горбачева. – М.: Высшая школа, 1974. – С. 195–210.
4. Яцимирський В.К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 351–353.

Контрольні питання

1. Що називається мутаротацією глюкози? До яких реакцій належить мутаротація глюкози?
2. Як можна знайти сумарну константу швидкості для реакції мутаротації глюкози? Яку розмірність матиме k_Σ ? Чи можна знайти окремо константи швидкості прямої і зворотної реакції?
3. Як знайти суму констант прямої і зворотної реакцій, використовуючи лінеаризовану форму кінетичного рівняння?
4. Що таке \bar{x} ? Як визначити цю величину?
5. Як можна знайти точне значення α_0 , адже від початку реакції до першого вимірювання кута оптичного обертання в поляриметрі проходить певний час?

9. ФІЗИЧНА ХІМІЯ МІЖФАЗНИХ ЯВИЩ

Поверхневі явища на межі тверде тіло-газ. Фізична та хімічна адсорбція. Експериментальні ізотерми адсорбції газів на поверхні твердого тіла. Поруваті та дисперсні тверді тіла. Класифікація пор за розмірами.

Мономолекулярна адсорбція газів на однорідній поверхні, рівняння Ленгмюра. Константа адсорбції, ентальпія та ентропія адсорбції. Полімолекулярна адсорбція на однорідній поверхні, теорія БЕТ (Брунауера - Еммета - Теллера). Теплота адсорбції, ізотерична теплота адсорбції.

Лабораторна робота № 9.1.

Визначення питомої поверхні твердого тіла за адсорбцією з розчину

Мета роботи. Вивчити адсорбцію оцтової кислоти з водних розчинів на активованому вугіллі та обчислити питому поверхню адсорбенту.

Теоретичні відомості

Адсорбцією називається збільшення вмісту речовини на межі поділу фаз порівняно з її вмістом в об'ємі фази. Адсорбція спостерігається на межі поділу тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина, рідина – газ. Найбільш важливими з практичної точки зору є процеси адсорбції на межі поділу тверде тіло – газ і тверде тіло – рідина (розчин), які широко використовуються при очищенні газів та рідин. Причиною адсорбції є ненасиченість поверхневого потенціалу на межі поділу фаз. При адсорбції величина поверхневого потенціалу зменшується, що приводить до зменшення енергії системи в цілому.

Речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція частинок, називається **адсорбентом**. Речовина, яка адсорбується, називається **адсорбатом**. Залежно від природи взаємодії адсорбенту і адсорбату розрізняють **фізичну** і **хімічну** адсорбцію. Фізична адсорбція обумовлена слабкими силами міжмолекулярної взаємодії. Фізична адсорбція оборотна і визначається невеликим тепловим ефектом (20–100 кДж/моль). При хімічній адсорбції (**хемосорбції**) між адсорбатом і адсорбентом утворюються хімічні зв'язки. Хімічна адсорбція практично необоротна, її тепловий ефект (вище 100 кДж/моль) є типовим для теплових ефектів хімічних реакцій. Незалежно від природи речовин і типу взаємодії між ними, при адсорбції ентропія системи зменшується, тому адсорбція є екзотермічним процесом. Таким чином, при зменшенні температури буде зростати адсорбція, а при збільшенні температури буде переважати зворотній процес – **десорбція**.

Кількісною характеристикою адсорбції є **питома адсорбція (a)**, яка визначається як кількість адсорбату, що адсорбується одиницею площі поверхні (або маси) адсорбенту. Найчастіше адсорбцію вимірюють у моль/г (або моль/м²). Інколи використовують інші одиниці: г/г або см³/г. Величина питомої адсорбції залежить від природи адсорбенту і адсорбату (їх спорідненості), температури і концентрації адсорбату. Процес адсорбції, як правило, описується рівновагою, яка зміщується при зміні концентрації адсорбату:



де A – частинка адсорбату, $[]$ – вільне місце на поверхні адсорбенту (адсорбційний центр), $[A]$ – адсорбована частинка.

Залежність питомої адсорбції від рівноважної концентрації адсорбату при сталій температурі називається **ізотермою адсорбції**. Ізотерми адсорбції можуть дуже відрізнятися одна від одної, що пов'язано із різними механізмами адсорбції (моно-, або багат шарова адсорбція, адсорбція в мікро- або мезопорах, капілярна конденсація тощо), а також із різною спорідненістю між адсорбентом та адсорбатом. Типовий вигляд ізотерми адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі наведено на рис. 9.1.

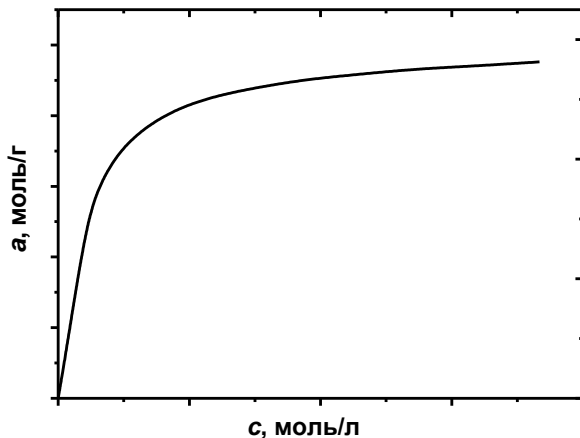


Рис. 9.1. Типова ізотерма адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі.

Існує декілька теорій, що описують процес адсорбції і можуть бути використані для аналізу експериментальних ізотерм. Якщо поверхня адсорбенту є енергетично однорідною, адсорбція обмежена лише

моношаром і взаємодією частинок адсорбату між собою можна знехтувати, то такі адсорбційні ізотерми добре описуються **рівнянням Ленгмюра**:

$$a = a_m \frac{KC}{1 + KC}, \quad (9.2)$$

де a_m – максимальна адсорбція (**ємність моношару**), K – константа адсорбційної рівноваги (рівн. 9.1), C – рівноважна концентрація адсорбату.

Рівняння Ленгмюра можна лінеаризувати:

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} C. \quad (9.3)$$

Із залежності $C/a = f(C)$ визначають параметри a_m і K .

За ємністю моношару можна визначити **питому поверхню** ($S_{\text{пит.}}$) адсорбенту:

$$S_{\text{пит.}} = a_m \cdot N_A \cdot \omega, \quad (9.4)$$

де N_A – число Авогадро, ω – площа, яку займає частинка в адсорбованому шарі (**посадковий майданчик**). Посадковий майданчик для молекули оцтової кислоти можна розрахувати використавши значення мольного об'єму V_m оцтової кислоти:

$$\omega = \left(\frac{V_m}{N_A} \right)^{2/3} = \left(\frac{M_r}{\rho \cdot N_A} \right)^{2/3}, \quad (9.5)$$

де M_r – молярна маса оцтової кислоти (60 г/моль), ρ – густина оцтової кислоти (1,0491 г/см³).

З урахуванням рівняння (9.5) питому поверхню можна розрахувати за формулою:

$$S_{\text{пит.}} = \frac{a_m \cdot N_A^{1/3} \cdot M_r^{2/3}}{\rho^{2/3}}. \quad (9.6)$$

Слід зазначити, що ленгмюрівська адсорбція обумовлена силами, які є близькими до хімічних, вона локалізована, відбувається на активних центрах – особливих ділянках поверхні адсорбенту. Активні центри незалежні, причому на одному активному центрі може адсорбуватися лише одна частинка адсорбату. Стану заповнення поверхні адсорбенту моношаром адсорбованих частинок відповідає гранична питома адсорбція a_m . Ленгмюрівська адсорбція оборотна і характеризується константою адсорбційної рівноваги K .

На жаль далеко не всі експериментальні ізотерми можна задовільно описати рівнянням Ленгмюра, що пов'язано з неоднорідною поверхнею

більшості адсорбентів та суттєвою взаємодією адсорбованих частинок між собою. Проаналізувавши велику кількість даних з адсорбції, Фрейндліх запропонував доволі просте емпіричне рівняння для описання експериментальних ізотерм:

$$a = kC^{1/n}, \quad (9.7)$$

де k і n – деякі емпіричні константи. Для визначення k і n експериментальні дані аналізують в координатах логарифмічної форми **рівняння Фрейндліха**:

$$\ln a = \ln k + \frac{1}{n} \ln C. \quad (9.8)$$

Стала k залежить від природи адсорбенту і адсорбату, вона дорівнює величині адсорбції за одиничної рівноважної концентрації. Значення величини $1/n$ знаходиться в межах $0,1 \div 1$ і залежить від температури і природи адсорбату. Як правило, в області середніх концентрацій рівняння Фрейндліха краще описує експериментальні дані, ніж рівняння Ленгмюра. Основний недолік рівняння Фрейндліха полягає у неможливості за значеннями параметрів k і n розрахувати питому поверхню та визначити інші характеристики адсорбенту. Тому рівняння Фрейндліха застосовується лише для порівняння різних ізотерм адсорбції в області середніх концентрацій.

Методика проведення експерименту

При проведенні адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі визначають початкові та рівноважні концентрації оцтової кислоти в розчині. Концентрації розчинів оцтової кислоти визначають титруванням лугом у присутності фенолфталеїну. За одержаними даними будують ізотерму адсорбції, яку аналізують з використанням рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха.

Послідовність виконання роботи

1. Приготувати по 100 мл розчинів оцтової кислоти у воді різної концентрації: 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3 моль/л. В колби зі шліфами відібрати по 50 мл приготованих розчинів і додати попередньо висушені наважки (1 г) активованого вугілля. Колби щільно закрити і поставити в апарат для струшування на 45–50 хв. Цей час є достатнім для встановлення рівноваги між адсорбційним шаром та об'ємом розчину.

2. Вихідні розчини, що залишилися, використовують для встановлення точної концентрації оцтової кислоти. Для цього відбирають по 10 мл розчину, який титрують 0,05 моль/л розчином NaOH у присутності фенолфталеїну. Титрування повторюють три рази.

3. Після встановлення адсорбційної рівноваги, вугілля відокремлюють від розчину, та визначають рівноважну концентрацію оцтової кислоти в розчині вказаним вище способом (триразове титрування аліквоти 10 мл 0,05 моль/л розчином NaOH у присутності фенолфталеїну). Дані титрування вихідних та рівноважних розчинів заносять у табл. 9.1.

Таблиця 9.1

Дані експерименту з визначення адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі

№	V_0 , мл	V_p , мл	C_0 , моль/л	C_p , моль/л	a , моль/г	C_p/a , г/л	$\ln C_p$	$\ln a$
1.								
2.								

4. Вихідну (C_0) і рівноважну (C_p) концентрацію (моль/л) оцтової кислоти визначають за формулою:

$$C_0 = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_0}{V_a}, \quad (9.9)$$

де C_{NaOH} і V_0 – концентрація (моль/л) і об'єм луку (мл), використаного для титрування, відповідно, V_a – об'єм аліквоти (10 мл) розчину кислоти, взятої для титрування.

5. Кількість оцтової кислоти (a , моль/г), адсорбованої в поверхневому шарі вугілля, обчислюють за рівнянням:

$$a = \frac{C_0 - C_p}{1000 \cdot g} \cdot V, \quad (9.10)$$

де C_0 і C_p – вихідна і рівноважна концентрації оцтової кислоти (моль/л), відповідно, V – об'єм з якого відбувалася адсорбція (50 мл), g – наважка вугілля (1 г). Всі розраховані в пп. 4 і 5 величини заносять в таблицю 9.1.

6. Побудувати експериментальну ізотерму адсорбції в координатах $a = f(C_p)$, не забуваючи додати до експериментальних даних точку (0,0). Побудувати експериментальні дані в координатах лінеаризованих форм рівнянь Ленгмюра (рівняння 9.3) та Фрейндліха (рівняння 9.8). Провести обробку цих графічних залежностей за допомогою МНК, встановити відповідність цих рівнянь експериментальним даним та визначити параметри рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха.

7. Використовуючи визначену ємність моношару a_m (моль/г), розрахувати питому поверхню вугілля (m^2/g) за рівнянням (9.6) та обчислити похибку експерименту.

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 82–84.
2. Практические работы по физической химии / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – М.: Химия, 1967. – С. 217–242.
3. Яцимирський В.К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 432–435.

Контрольні питання

1. Що таке ізотерма адсорбції?
2. В чому відмінність фізичної та хімічної адсорбції?
3. Які фактори впливають на адсорбцію газів (рідин) твердими адсорбентами?
4. Чи є адсорбція самочинним процесом? Якщо так, то чому?
5. Який фізичний зміст констант в рівняннях Ленгмюра та Фрейндліха?
6. Які величини треба знати для обчислення питомої поверхні адсорбенту?

10. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА РІВНОВАГА

Термодинаміка гальванічного елементу. Визначення термодинамічних параметрів хімічної реакції, що іде в гальванічному елементі. Класифікація електродів (I та II роду, газові, окисно-відновні) та електрохімічних ланцюгів (хімічні, концентраційні). Залежність електрорушійної сили (е.р.с.) та потенціалів електродів від концентрації (активності) потенціалвизначених іонів, рівняння Нернста.

Лабораторна робота № 10.1.

Визначення електрорушійної сили (ЕРС) гальванічних елементів та їхні електродні потенціали

Мета роботи. Виміряти ЕРС гальванічних елементів складених з цинкового, мідного, кадмієвого, свинцевого та хлор срібного електродів за допомогою компенсаційної схеми. Обчислити стандартний потенціал цих електродів з використанням хлор-срібного електроду як електроду порівняння.

Теоретичні відомості

З відомого рівняння ізотерми хімічної реакції, яке дозволяє розрахувати енергію Гіббса ΔG певної хімічної реакції за даних температури T та активностей (концентрацій) a_i компонентів реакційної суміші:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_i)_{\text{продукти}}^{v_i}}{(a_j)_{\text{реагенти}}^{v_j}}, \quad (10.1)$$

розділивши його на $-zF$, можна отримати **рівняння Нернста** для визначення електрорушійної сили гальванічного елементу, в якому перебігає ця реакція:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_i)_{\text{продукти}}^{v_i}}{(a_j)_{\text{реагенти}}^{v_j}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_j)_{\text{реагенти}}^{v_j}}{(a_i)_{\text{продукти}}^{v_i}}, \quad (10.2.)$$

де z – кількість електронів, що приймає участь у реакції, F – стала Фарадея. Величина E^0 має назву стандартної ЕРС, тобто, це значення E при активностях (тисках, концентраціях) всіх учасників реакції, що дорівнюють одиниці. Реакція, що перебігає в гальванічному елементі складається з пів-реакцій, що перебігають на окремих електродах, записуються ці реакції завжди в бік відновлення, тобто:



де Ox та Red – це окиснена та відновлена форма речовин, що приймають участь у процесі на електроді. Так, для електроду з металу Me, оборотного по відношенню до іонів Me^{z+} , реакція, що перебігає на ньому, записується як $\text{Me}^{z+} + ze \rightarrow \text{Me}^0$, а відповідне рівняння Нернста для електродного потенціалу цього електроду матиме вигляд:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (10.4)$$

Оскільки потенціал кожного окремого електроду безпосередньо виміряти неможливо, його вимірюють відносно стандартного електроду, за який взято так званий **стандартний водневий електрод**.

За значення потенціалу електрода приймається ЕРС гальванічного елемента, складеного з цього електрода та стандартного водневого електрода. Нулем відліку для електродних потенціалів вважають стандартний потенціал останнього, тобто $\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$.

ЕРС гальванічного елемента виражається через різницю потенціалів електродів, які складають гальванічний елемент таким чином:

$$E = \phi_{\text{прав.}} - \phi_{\text{лів.}} = \phi_{\text{катод}} - \phi_{\text{анод}} \quad (10.5)$$

Стандартний водневий електрод не зручно використовувати на практиці для вимірювання потенціалів інших електродів. Для цього слугують так звані **електроди порівняння**. Це, як правило, електроди **другого роду**, наприклад, хлор-срібний (записується як $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{тв})}|\text{KCl}_{(\text{розчин})}$) або каломельний ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв})}|\text{KCl}_{(\text{розчин})}$), які складаються з металічної пластинки, вкритої шаром нерозчинної солі відповідного металу, зануреної в розчин електроліту, що містить той самий аніон, що й аніон нерозчинної солі. Електроди другого роду мають стабільне значення електродного потенціалу, яке слабо залежить від температури. Рівняння Нернста для електрода другого роду записують таким чином:

$$\phi_{\text{AgCl/Ag}} = \phi_{\text{AgCl/Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (10.6)$$

Методика проведення експерименту

Вимірювання ЕРС гальванічного елемента бажано проводити в умовах, коли через нього проходить нескінченно малий струм. Саме ця умова дозволяє уникнути поляризації електродів та звести до мінімуму падіння напруги на внутрішньому опорі елемента, тобто виключити дію тих факторів, що викривляють результати вимірювань рівноважних значень потенціалів електродів. Тому вимірювання ЕРС гальванічного елемента зазвичай проводять в такий спосіб, що виключає проходження струму в електричному ланцюгу. Останнє реалізується в рамках **компенсаційного методу** вимірювання ЕРС. На рис. 10.1 представлена типова компенсаційна схема, яку використовують для визначення ЕРС.

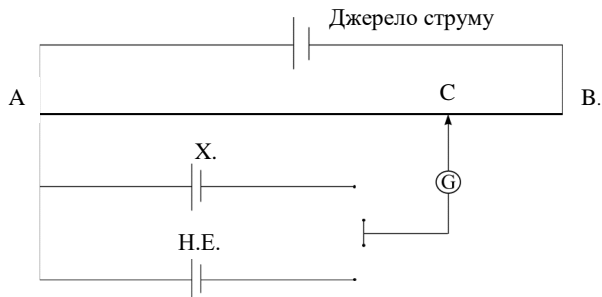


Рис. 10.1. Електрична схема реалізації вимірювання ЕРС компенсаційним методом

Згідно зі схемою, прилад для вимірювань ЕРС компенсаційним методом складається з джерела струму, яке поєднано з однорідним провідником АВ, якому притаманний високий опір. Невідомий елемент Х приєднується до провідника АВ тим самим полюсом, що і джерело струму, підключення елементу Х проводять в точці А. Другий електрод елементу Х через гальванометр приєднується до контакту С, що переміщується вздовж провідника АВ. Знаходиться таке положення контакту С, в якому струм не проходить. Гальванометр G при цьому показує нуль. Це значить, що потенціал між точками під'єднання А та С компенсує ЕРС елементу Х, тобто дорівнює E_X . Після цього невідомий елемент замінюють елементом з точно відомими значенням ЕРС, як правило, використовують **нормальний елемент** Вестона, який позначено на схемі літерами Н.Е. Рухомий контакт переміщують до нової точки C' , де значення струму буде дорівнювати нулю, а ЕРС від джерела струму повністю компенсує ЕРС нормального елементу $E_{н.е.}$.

Унаслідок чого можемо записати:

$$\frac{E_X}{E_{н.е.}} = \frac{AC}{AC'}, \text{ або } E_X = E_{н.е.} \frac{AC}{AC'}. \quad (10.7)$$

Нормальний елемент Вестона має високий ступінь відтворюваності ЕРС, його ЕРС є стабільною протягом довго часу, а температурна залежність ЕРС мала. Нормальний елемент Вестона, зображено на рис. 10.2. Перший електрод (напівелемент) містить 12,5% амальгаму кадмію (Cd/Hg) в насиченому розчині $CdSO_4$, другий електрод складається з Hg та твердої солі Hg_2SO_4 в насиченому розчині $CdSO_4$. у відповідності до наступної схеми елементу:

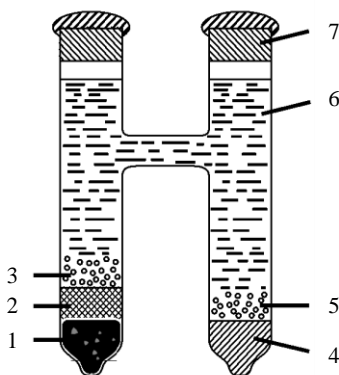
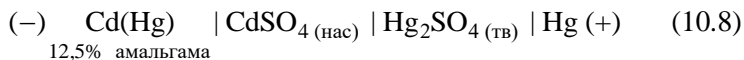


Рис. 10.2. Нормальний елемент Вестона

1 – ртуть; 2 – Hg_2SO_4 (тв.); 3, 5 – кристали $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$; 4 – амальгама Cd/Hg (12,5%); 6 – насичений розчин CdSO_4 ; 7 – корок

Окрім інших переваг, елемент Вестона не містить сольового містка, натомість, рідина переміщується завдяки скляній перемичці. Завдяки цій конструкційній особливості склянки, в який розміщено електроди, в елементі Вестона відсутній дифузійний потенціал.

Температурна залежність ЕРС елементу Вестона описується степеневою функцією температури t (°C):

$$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 + 1 \cdot 10^{-8}(t - 20)^3$$

Із цієї формули бачимо, що елементу Вестона притаманна висока температурна стабільність.

Послідовність виконання роботи

1. Виміряти ЕРС акумулятора. Записати значення АС'.
2. Приготувати ряд електродів першого роду, використовуючи 1 н розчини солей Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та відповідні металічні електроди.
3. З приготованих електродів та хлор-срібного електроду скласти елементи типу $\text{Me} \mid \text{Me}^{z+} \parallel \text{KCl}_{(\text{розчин})} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$.
4. Під'єднати кожен з них до компенсаційної схеми, виміряти довжини плечей реохорду АС згідно зі схемою 10.1. Записати ці дані до таблиці 10.1.

5. З приготвлених електродів першого роду також скласти почергово різні елементи виду $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$, $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$, $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ тощо.

6. Під'єднати кожен з них до компенсаційної схеми, виміряти довжини плечей реохорду. Записати ці дані до табл. 10.1.

7. Обрахувати ЕРС за рівнянням (10.7).

8. Обрахувати значення потенціалів електродів, що досліджувалися, виходячи зі стандартного значення хлор-срібного електроду ($\phi_{\text{AgCl/Ag}}^0 = 0,222 \text{ В}$).

9. Результати, отримані для потенціалів електродів та ЕРС відповідних елементів, порівняти із значеннями потенціалів, наведеними в таблиці стандартних електродних потенціалів та розрахованими на їх основі значеннями ЕРС відповідних гальванічних елементів.

Таблиця 10.1

Результати вимірювання довжини плечей реохорду

Схема елементу	АС, см	E_X , В

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 105–112.
2. Яцимирський В. К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 112–114, 117–122.
3. Глесстон С. Введение в электрохимию / С. Глесстон – М.: ИЛ, 1951. – 768 с.
4. Atkins P. Physical Chemistry / P. Atkins J. de Paula. – Oxford University Press, 2006. – 1053 p.
5. Яцимирський А. В. Фізична хімія. Електрохімія / А. В. Яцимирський, О. Ю. Болдирєва, О. С. Роїк. – К.: LAT & K, 2015. – 38 с.

Контрольні питання

1. Що таке стандартний потенціал? Який електрод вибирається за стандартний?
2. Що таке електроди першого та другого роду? Як для них записується рівняння Нернста?

3. Що таке електрод порівняння? Які електроди як правило вибираються за електроди порівняння?

4. В чому полягає сутність вимірювання ЕРС гальванічного елементу компенсаційним методом?

Лабораторна робота № 10.2.

Визначення стандартного окисно-відновного потенціалу

Мета роботи. Визначити потенціал системи $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ за різних концентрацій іонів заліза у розчині та обчислити стандартний окисно-відновний потенціал.

Теоретичні відомості

Назва *окисно-відновні електроди* (або *редокс-електроди*) закріпилася за такими електродами, для яких обидві форми потенціал визначальної речовини, як окиснена, так і відновлена, знаходяться у розчині, а електрод з інертного металу забезпечує можливість обміну електронами між ними. Прикладами окисно-відновних електродів є $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$, $\text{Pt} | \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$, $\text{Pt} | [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ тощо. Розглянемо окисно-відновний електрод $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$, на якому перебігає реакція: $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Виходячи з рівняння Нернста (10.2), електродний потенціал такого електроду знаходиться за формулою

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}. \quad (10.9)$$

Для визначення потенціалу редокс-електроду $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ складають гальванічний елемент з досліджуваного електроду та електроду порівняння (хлорсрібного)



ЕРС цього елемента вимірюють при різних співвідношеннях концентрацій іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} компенсаційним методом (див. лабораторну роботу 10.1). ЕРС такого елементу є різницею потенціалів його електродів

$$E = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}. \quad (10.11)$$

З рівняння (10.11), вимірявши ЕРС та знаючи потенціал електроду порівняння (0,222 В), можемо знайти потенціал редокс-електроду, а

також з рівняння (10.9) розрахувати стандартний потенціал $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ системи $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$.

З рівняння (10.9), вважаючи коефіцієнти активностей іонів близькими до одиниці і тому замінюючи активності на концентрації іонів, c_i маємо:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} . \quad (10.12)$$

Методика проведення експерименту

Визначення концентрацій йонів $c_{\text{Fe}^{3+}}$ та $c_{\text{Fe}^{2+}}$ проводять титриметричним методом. Вміст іонів Fe^{2+} у досліджуваному розчині визначають титруванням розчином калій перманганату у присутності реактиву Цимермана-Рейнгарда (розчин, що містить суміш MnSO_4 , H_2SO_4 та H_3PO_4). Фосфорна кислота зв'язує йони Fe^{3+} , що надають розчину жовтого забарвлення, у безбарвний комплекс. Це полегшує візуальні спостереження зміни забарвлення розчину на рожеву після досягнення точки еквівалентності внаслідок появи надлишку перманганату. Іони Fe^{2+} також можуть індукувати побічну реакцію окиснення перманганатом іонів Cl^- , що присутні у розчині. Хлор, що при цьому утворюється, частково окиснює Fe^{2+} до Fe^{3+} , а частково вивільняється з розчину, випаровуючись. Ця побічна реакція спотворює результати титрування, викликаючи перевитрату розчину перманганату. Іони Mn^{2+} інгібують небажану реакцію окиснення Cl^- , усуваючи проміжні сполуки, що спричиняють цей процес.

Для визначення вмісту іонів Fe^{3+} до досліджуваного розчину додають надлишок сухого калій йодиду, а йод, що виділився внаслідок реакції $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$, відтитровують розчином натрій тіосульфату у присутності крохмалю.

Послідовність виконання роботи

1. Приготувати слабко підкислені 0,05 н розчини солей FeCl_2 та FeCl_3 .

2. Приготувати розчини сумішей солей Fe^{2+} та Fe^{3+} з різним співвідношенням окисненої та відновленої форм:

FeCl_2 , мл	10	20	30	40	90
FeCl_3 , мл	40	30	20	30	10

Після чого для кожної суміші солей FeCl_2 та FeCl_3 почергово провести наведені нижче кроки (3 – 6):

3. Готують окисно-відновний електрод. Для цього підготовлену суміш наливають у скляну посудину і занурюють у неї попередньо промитий платиновий електрод.

4. Збирають гальванічний елемент (10.10) і вимірюють його ЕРС. Для кожної приготовленої суміші вимірювання проводять декілька разів через 5–10 хв до встановлення постійних значень. Записують отримані рівноважні значення ЕРС у табл. (10.2).

5. Встановлюють вміст іонів Fe^{2+} . Для цього аликвоту 10 мл титрують розчином 0,1 н розчином KMnO_4 у присутності реактиву Цимермана-Рейнгарда, який додають до досліджуваного розчину. Титрування проводять 2–3 рази. Середнє значення отриманих результатів заносять до таблиці.

6. Встановлюють вміст іонів Fe^{3+} . Для цього до аликвоти 10 мл додають 1,5–2 г KI . Йод, що виділився титрують 0,1 н розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у присутності крохмалю. Титрування проводять 2–3 рази. Середнє значення отриманих результатів заносять до таблиці.

7. Для кожної суміші з отриманих даних ЕРС за рівнянням (10.11) розраховують потенціал $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ редокс-електрода, отримані значення записують у таблицю (10.2).

Враховуючи, що нормальні концентрації розчинів перманганату та тіосульфату рівні, рівняння (10.12) набуває вигляду:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}. \quad (10.13)$$

8. З рівняння (5.2.5) розраховують стандартний потенціал $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$ редокс-електрода. Результати порівнюють з довідниковими даними.

Для більшої точності результатів обрахунків, слід враховувати коефіцієнти активності іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} , які можна оцінити використовуючи рівняння теорії сильних електролітів Дебая-Хюккеля.

Таблиця 10.2

Результати вимірювань для визначення стандартного окисно-відновного потенціалу

Склад суміші $V_{\text{Fe}^{2+}} / V_{\text{Fe}^{3+}}$	ЕРС гальванічного елемента, В	V_{KMnO_4} , мл	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл	$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, В	$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$, В

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. – С. 116–118.
2. Яцимирський В. К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 114–115, 117–123.
3. Глесстон С. Введение в электрохимию / С. Глесстон – М.: ИЛ, 1951. – 768 с.
4. Atkins P. Physical Chemistry / P. Atkins, J. de Paula. – Oxford University Press, 2006. – 1053 p.
5. Яцимирський А. В. Фізична хімія. Електрохімія / А. В. Яцимирський, О. Ю. Болдирева, О. С. Роїк. – К.: LAT & K, 2015. – 38 с.

Контрольні питання

1. Як пов'язані стандартний окисно-відновний потенціал та константа рівноваги електродної реакції?
2. Чим окисно-відновний електрод відрізняється від електродів першого та другого роду?
3. Чому електроди другого роду використовують в якості електродів порівняння?
3. Що таке стандартний потенціал електрода?

Лабораторна робота № 10.3.

Визначення коефіцієнта активності електроліту методом вимірювання ЕРС

Мета роботи. Визначити середній коефіцієнт активності хлористого водню в розчинах хлоридної кислоти різної концентрації.

Теоретичні відомості

Для того, щоб узгодити термодинамічну теорію ідеальних розчинів з практикою і зберегти для розчинів електролітів прості та зручні термодинамічні рівняння, які були отримані на основі теорії електролітичної дисоціації Арреніуса, Г. Льюїс та М. Рендалл запропонували використовувати в термодинамічних співвідношеннях активності замість концентрацій. Це дозволяє формально врахувати взаємодії у реальних системах за відсутності достеменних кількісних виразів для енергії міжчастинкових взаємодій. За Льюїсом та Рендаллом, активність іона – це "ефективна" концентрація, яку

використовують замість звичайної концентрації в термодинамічних рівняннях, виведених для ідеальних розчинів.

Найчастіше для термодинамічного опису розчинів електролітів використовують три шкали вираження концентрацій (та активностей, пов'язаних із ними): молярність c , моляльність m та молярна частка χ . Розглянемо рівняння, пов'язані із першою шкалою. Коефіцієнт активності іона – це відношення активності іона (a) до його концентрації (c)

$$\gamma_i = a_i / c_i . \quad (10.14)$$

Оскільки у розчині завжди одночасно присутні катіони та аніони, то експериментально визначити активність (або коефіцієнт активності) окремого виду іонів неможливо. Тому на практиці використовують середні іонні коефіцієнти активності γ_{\pm} , які виражаються через активності окремих іонів згідно з рівнянням

$$\gamma_{\pm} = \left(\prod \gamma_i^{v_i} \right)^{1/v} , \quad (10.15)$$

де v_i – кількість іонів даного виду в формульній одиниці електроліту, v – сумарна кількість іонів, на які дисоціює в розчині формульна одиниця електроліту. Щодо розчину HCl рівняння середнього іонного коефіцієнту активності та середньої активності електроліту мають вигляд:

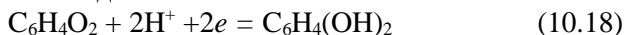
$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-}} ; \quad (10.16)$$

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{H^+} a_{Cl^-}} = \sqrt{c_{H^+} c_{Cl^-} \gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-}} = c_{HCl} \gamma_{\pm} . \quad (10.17)$$

Метод визначення середнього коефіцієнту активності електролітів за допомогою вимірювання ЕРС є одним із найточніших. Електрорушійна сила у електролітичній комірниці являє собою різницю двох електродних потенціалів, тому при вимірюванні γ_{\pm} один із електродів повинен бути оберненим відносно аніона електроліту (активність аніону повинна бути присутня у рівнянні Нернста для вибраного електроду), а другий – оберненим відносно катіона цього електроліту. Наприклад, при вимірюванні γ_{\pm} HCl в якості електроду оберненого відносно іона хлору може бути вибраний хлор-срібний або каломельний електрод, а відносно іонів водню – водневий, хінгдронний або скляний. Також при побудові гальванічного елементу з вибраних електродів потрібно вжити заходів для уникнення дифузійного потенціалу.

В запропонованій лабораторній роботі використовують хінгдронний та хлорсрібний електроди. Хінгдронний електрод являє собою

платинову дротину занурену у насичений розчин хінгідрону (ХГ) – малорозчинної еквімолекулярної сполуки хінону (Х) та гідрохінону (ГХ). При розчиненні у воді вона розпадається на суміш хінону та гідрохінону. На електроді перебігає реакція відновлення хінону до гідрохінону за участі іонів водню:



Рівняння Нерста для цього електроду матиме такий вигляд:

$$\varphi_{\text{ХГ}} = \varphi_{\text{ХГ}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Х}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{ГХ}}} \quad (10.19)$$

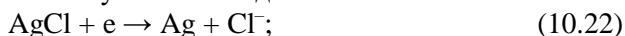
Оскільки відношення активностей хінону та гідрохінону в насиченій еквімолярній суміші становить 1, то потенціал хінгідронного електроду залежить від концентрації в розчині тільки іонів водню, і рівняння (10.19) набуває наступного вигляду:

$$\varphi_{\text{ХГ}} = \varphi_{\text{ХГ}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (10.20)$$

$$\text{або: } \varphi_{\text{ХГ}} = \varphi_{\text{ХГ}}^{\circ} + 0,0591 \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{ХГ}}^{\circ} - 0,059 \text{ рН} \quad (10.21)$$

де стандартний потенціал $\varphi_{\text{ХГ}}^{\circ}$ хінгідронного електроду становить 0,6992 В при 298 К. Необхідно відзначити, що хінгідронний електрод використовують в кислих та нейтральних розчинах. У лужних розчинах порушується співвідношення активностей, $a_{\text{Х}}/a_{\text{ГХ}}$ в них не дорівнює одиниці, і рівняння (10.21) не можна застосовувати.

Хлорсрібний електрод являє собою срібну дротину вкриту шаром важкорозчинної солі AgCl та занурену у насичений розчин калій хлориду. Розчин калій хлориду відділений від досліджуваного електроліту спеченим (пористим) склом. Електродна реакція та рівняння Нерста мають наступний вигляд:



$$\varphi_{\text{AgCl/Ag}} = \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \quad (10.23)$$

де $\varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ}$ дорівнює 0,2224 В при 298 К.

Електрорушійна сила гальванічного елемента, побудованого з хінгідронного та хлорсрібного електродів дорівнює:

$$E = \varphi_{\text{ХГ}} - \varphi_{\text{AgCl/Ag}} \quad (10.24)$$

$$E = \varphi_{\text{ХГ}}^{\circ} - \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (10.25)$$

Вводячи позначення $E^{\circ} = \varphi_{\text{хг}}^{\circ} - \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ}$ для стандартної ЕРС досліджуваного елемента, а також враховуючи рівняння (10.16) та (10.17), маємо:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{+} c_{\text{H}^{+}} + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{-} c_{\text{Cl}^{-}} = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln (\gamma_{\pm} c_{\text{HCl}})^2 \quad (10.26)$$

$$E = E^{\circ} + \frac{2RT}{F} \ln (\gamma_{\pm} c_{\text{HCl}}) = E^{\circ} + \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}} + \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad (10.27)$$

Абсолютні значення активностей та коефіцієнтів активності залежать від вибору стандартного стану розчиненої речовини. Для електролітів стандартний стан обирається відповідно до вимоги, щоб активність збігалася із концентрацією для нескінченно розведеного розчину. У цьому випадку $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, якщо $c_{\text{HCl}} \rightarrow 0$. Тоді з рівняння (10.27) випливає, що:

$$E_{c \rightarrow 0} = E^{\circ} + \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}},$$

$$\text{а} \quad \left(E - \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}} \right)_{c \rightarrow 0} = E^{\circ}. \quad (10.28)$$

Коефіцієнти активності можна також розрахувати за допомогою першого (граничного) та другого наближень теорії Дебая-Хюккеля для одно-одновалентного електроліту при 298 К як:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5107 \sqrt{I} \quad (10.29)$$

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-0,5107 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (10.30)$$

де I – це іонна сила розчину, що становить $\frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$.

З рівняння (10.29) випливає, що для розведених розчинів існує лінійна залежність $\lg \gamma_{\pm}$ від \sqrt{I} , а значить і від $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$. Якщо з рівняння (10.27) виразити величину $E - (2RT/F) \ln c_{\text{HCl}}$, яка дорівнює $E^{\circ} + (2RT/F) \ln \gamma_{\pm}$, цей останній вираз при малих концентраціях кислоти також дасть лінійну залежність від $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$, і графік в координатах $(E - (2RT/F) \ln c_{\text{HCl}}) - \sqrt{c_{\text{HCl}}}$, являтиме собою пряму

лінію, екстраполяцією якої на нульову концентрацію можна знайти значення E^0 , як це показано на рис. 10.3

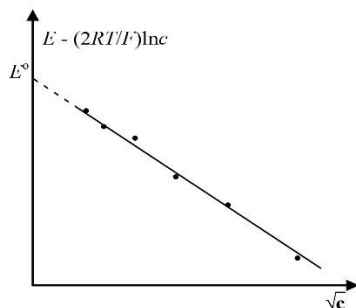


Рис. 10.3. Лінійна залежність $E - (2RT/F) \ln c_{\text{HCl}}$ від $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$

Послідовність виконання роботи

1. Готують розчини соляної кислоти концентрації 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001 і 0,0005 моль/л. По черзі, використовуючи кожен із цих розчинів, складають гальванічні елементи із хінгідронного та хлорсрібного електродів.

2. ЕРС гальванічного елемента вимірюють за допомогою потенціометра компенсаційним методом, результати вимірювань заносять у таблицю 10.3. З одержаних результатів розраховують величини $E - (2RT/F) \ln c_{\text{HCl}}$, які також заносять у таблицю.

3. Будують залежність величини $E - (2RT/F) \ln c_{\text{HCl}}$ від $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$. Методом лінійної екстраполяції на вісь ординат отримують значення E^0 та порівнюють його із теоретичним. Виходячи з того, що $E^0 = \varphi_{\text{хг}}^0 - \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^0$ теоретичне значення при 298 К повинно становити $0,6992 - 0,2224 = 0,4768$ В.

4. На основі отриманого значення E^0 для всіх досліджених розчинів розраховують коефіцієнти активності та активність кислоти за формулами:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{F}{2RT} (E - E^0) - \ln c_{\text{HCl}} \quad (10.31)$$

$$\ln a_{\pm} = \frac{F}{2RT} (E - E^0) \quad (10.32)$$

5. Розраховують значення коефіцієнтів активності, використовуючи перше (граничне) та друге наближення теорії Дебая-Хюккеля. Порівнюють теоретичні та експериментальні значення.

Таблиця 10.3.

Результати вимірювань для визначення активності електроліту методом вимірювання ЕРС

$c_{\text{HCl}},$ моль/л	$E,$ В	$E - \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}}$	$\frac{F}{2RT} (E - E^0)$	$\ln \gamma_{\pm}$	γ_{\pm}	a_{\pm}

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1999. — С.118–121
2. Егорова К. В. Физическая химия. Часть III. Электрохимия: лабораторный практикум / К. В. Егорова, С. В. Курбатова. – Самара: Универс-групп, 2006. – 108 с.
3. Миомандр Ф. Электрохимия / Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено. – М.: Техносфера, 2008. – 360с.

Контрольні питання

1. Поясніть терміни активність іону, середня активність електроліту.
2. Яким чином можна уникнути появи дифузійного потенціалу?
3. Які процеси відбуваються на катоді та аноді у гальванічному елементі, запропонованому у цій роботі?
4. Поясніть будову хінгдронного та хлорсрібного електроду та запишіть відповідні рівняння Нернста.
5. Чому при знаходженні значення E^0 із залежності $E - (2RT/F) \ln c_{\text{HCl}}$ від $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$ можна використовувати лінійну екстраполяцію?
6. Чому хінгдронний електрод можна застосовувати лише у кислих та нейтральних розчинах?

Лабораторна робота № 10.4.

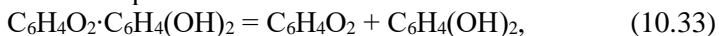
Потенціометричне титрування та визначення рН розчинів

Мета роботи. Опанувати методику потенціометричного титрування, визначити концентрацію розчину кислоти, розрахувати рН розчину кислоти та рН у точці еквівалентності.

Теоретичні відомості

Перебіг багатьох процесів, що відбуваються як у природних, так і у штучних системах, визначається наявністю в розчинах іонів водню. Тому методи швидкого і точного визначення активності іонів водню мають велике значення. Найбільш зручним і точним методом є **потенціометричний метод** визначення рН, що ґрунтується на вимірюванні величини потенціалу електродів, обернених відносно іонів водню – водневого, хінгідронного, скляного.

В роботі використовується **хінгідронний** електрод. Він являє собою платинову пластинку, занурену в досліджуваний розчин, насичений хінгідроном – еквімолекулярною сполукою хінону і гідрохінону. У розчині встановлюється рівновага



а на електроді – рівновага



Рівняння Нернста для хінгідронного електрода має вигляд:

$$\varphi_{\text{хг}} = \varphi_{\text{хг}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{х}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{гх}}}. \quad (10.35)$$

Оскільки хінон і гідрохінон утворюються в розчині внаслідок розпаду хінгідрону за рівнянням (10.33), їх концентрації (і активності) є рівними і у формулі (10.35) скорочуються. Тому вираз для електродного потенціалу хінгідронного електрода можна записати у такому вигляді (для температури 25°C):

$$\varphi_{\text{хг}} = \varphi_{\text{хг}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{хг}}^0 - 0,059 \text{ рН}. \quad (10.36)$$

Потенціал хінгідронного електрода залежить, таким чином, тільки від концентрації іонів водню у розчині (тобто електрод є оберненим відносно іонів водню). Для виготовлення хінгідронного електрода у розчин, що досліджується, вносять таку кількість твердого хінгідрону, за якої частина його залишається в осаді після насичення розчину. Оскільки хінгідрон є малорозчинним у воді для насичення розчину потрібна дуже мала його кількість.

Для визначення рН розчину слід вимірювати потенціал хінгідронного електрода, який в даному випадку носить назву **індикаторного електрода**. Для цього вимірюють електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного елемента, побудованого з індикаторного

електрода та *електрода порівняння*, в даній роботі – це *хлорсрібний електрод* (див. роботу 10.1). ЕРС (E) гальванічного елемента, побудованого із хінгідронного та хлорсрібного електродів визначається таким чином:

$$E = \varphi_{\text{хг}} - \varphi_{\text{AgCl|Ag}} = \varphi_{\text{хг}}^{\circ} - 0,059 \text{ рН} - \varphi_{\text{AgCl|Ag}}. \quad (10.37)$$

Враховуючи, що стандартний електродний потенціал хінгідронного електрода $\varphi_{\text{хг}}^{\circ}$ при 25°C дорівнює 0,699 В, а потенціал хлорсрібного електрода, виготовленого на насиченому розчині КСl за тих самих умов дорівнює 0,222 В, з рівняння (10.37) отримуємо такий вираз для рН досліджуваного розчину:

$$\text{рН} = \frac{0,477 - E}{0,059}. \quad (10.38)$$

Потенціометричне титрування полягає у знаходженні еквівалентної точки за зміною потенціалу індикаторного електрода при поступовому додаванні розчину титранта до досліджуваного розчину. На рис. 10. 4а наведено приклад кривої титрування сильної кислоти (HCl) розчином лугу (NaOH), яка показує зміну потенціалу індикаторного хінгідронного електрода, зануреного в розчин кислоти, від об'єму доданого розчину лугу. На початку титрування потенціал індикаторного електрода змінюється повільно, але при наближенні до точки еквівалентності швидкість зміни потенціалу зростає. В точці еквівалентності, коли концентрація іонів водню різко зменшується і стає вкрай незначною, відбувається різка зміна потенціалу електрода. Точка еквівалентності відповідає точці перегину кривої титрування. Положення точки еквівалентності не зміниться, якщо замість величини потенціалу індикаторного електрода використовувати величину ЕРС гальванічного елемента, оскільки вони відрізняються на сталу величину.

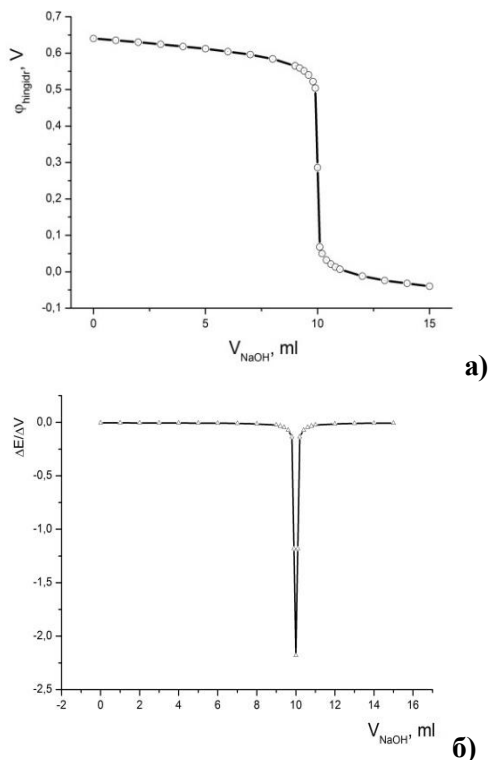


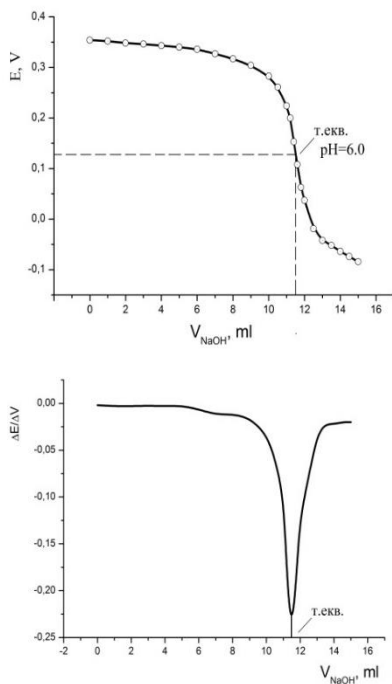
Рис. 10.4. а) – Крива потенціо-метричного титрування сильної кислоти сильним лугом; б) – диференціальна крива титрування

Для більш точного знаходження точки еквівалентності використовують диференціальну криву титрування. При цьому по осі ординат відкладають величину $\Delta E / \Delta V$ (відношення зміни ЕРС ΔE до об'єму порції титранту ΔV , що викликала цю зміну), а по осі абсцис, як і в попередньому випадку, об'єм титранту V . Приклад диференціальної кривої наведено на рис. 10.4б. Точка еквівалентності відповідає вершині піку.

Крива титрування сильної кислоти сильним лугом як видно з рис. 10.4 має різку зміну в точці еквівалентності і, відповідно гострий пік на диференціальній кривій. У точці еквівалентності розчин має рН, що дорівнює 7.

Якщо ж в якості титранту взяти розчин NaOH приготовлений заздалегідь, він може містити певні домішки Na_2CO_3 внаслідок реакції

з вуглекислим газом повітря. Наявність таких домішок призводить до того, що зміна потенціалу поблизу точки еквівалентності стає більш плавною, що пов'язано із наявністю рівноваги в системах $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ та $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, які відчутно впливають на значення рН поблизу точки еквівалентності. Точка еквівалентності знаходиться за максимумом піку диференціальної кривої титрування, але рН в ній може дещо зміщуватися в бік менших від 7 значень, залежно від кількості поглинутого CO_2 . Приклад такої експериментальної кривої наведено на рис. 10.5.



**Рис. 10.5. а) – Крива титрування за наявності домішок;
б) – диференціальна крива.**

Потенціометричне титрування можна використовувати не тільки для реакцій нейтралізації, але й для інших, зокрема окисно-відновних реакцій. Метод можна використовувати для аналізу забарвлених та каламутних розчинів, його чутливість перевищує чутливість титрування з кольоровими індикаторами. Завдяки високій чутливості

потенціометричне титрування використовують для визначення дуже слабких кислот та основ, сумішей кислот тощо.

Методика проведення експерименту

Під час роботи вимірюють електрорушійну силу гальванічного елемента, складеного з хінгідронного та хлорсрібного електродів, з'єднаних між собою сольовим містком як показано на рис. 10.6. ЕРС вимірюють за допомогою потенціометра компенсаційним методом (див. роботу 10.1) для підвищення точності вимірів. Титрування робочого розчину кислоти здійснюється 0,1 н розчином NaOH, який подається порціями з бюретки.

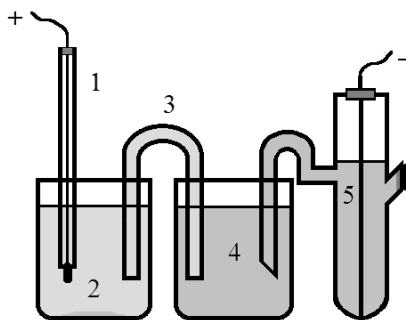


Рис. 10.6. Схема гальванічного елемента для проведення потенціометричного титрування:

1 – хінгідронний електрод; 2 – досліджуваний розчин; 3 – сольовий місток; 4 – насичений розчин KCl; 5 – хлорсрібний електрод.

Послідовність виконання роботи

В роботі слід виконати спочатку тренувальну задачу, з відомою кількістю розчину HCl відомої концентрації. У разі отримання очікуваних результатів, проводять потенціометричний аналіз розчину, для якого невідомі або об'єм, або концентрація кислоти. Титрування проводять таким чином:

1. Складають гальванічний елемент з хінгідронного та хлорсрібного електродів. Для виготовлення хінгідронного електрода в склянку наливають досліджуваний розчин, додають невелику кількість хінгідрону і вміст добре розмішують. Вимірюють початкове значення ЕРС складеного елемента.

2. У досліджуваний розчин з бюретки починають додавати 0,1 н. розчин NaOH порціями по 0,5 мл. Після кожної доданої порції лугу розчин ретельно перемішують і вимірюють його ЕРС.

3. Під час титрування слідкують за зміною ЕРС гальванічного елемента. При наближенні до точки еквівалентності величина ЕРС і її похідна $\Delta E / \Delta V$ починають сильніше змінюватися. В цей час луг додають меншими порціями (по 0,1–0,2 мл).

4. Коли після проходження точки еквівалентності зміна ЕРС та її похідної починають зменшуватись, порції розчину лугу знову збільшують до 0,5 мл.

5. По мірі збільшення рН розчину, потенціал хінгідронного електрода поступово зменшується і врешті поблизу рН = 8 зрівнюється з потенціалом хлорсрібного електрода. У цей момент знак ЕРС гальванічного елемента змінюється, тож необхідно поміняти місцями кінці провідників на клеммах потенціометра. Титрування продовжують до отримання трьох–чотирьох вимірів після зміни знаку ЕРС.

Обробка результатів

Для кожної задачі (тренувальної і контрольної):

1. Будують залежність ЕРС від об'єму доданого лугу і диференціальну криву потенціометричного титрування. За розташуванням піку диференціальної кривої визначають точку еквівалентності і кількість лугу, що пішла на титрування.

2. Розрахунки кількості або концентрації розчину кислоти (залежно від того, що невідомо) проводять за рівнянням

$$C_{\text{кисл}} V_{\text{кисл}} = C_{\text{луг}} V_{\text{луг}}. \quad (10.39)$$

3. Також розраховують рН вихідного розчину кислоти та рН в точці еквівалентності.

Література

1. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – С. 135–143.

2. Практикум по физической химии / под ред. И. В. Кудряшова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1986. – С. 317–319.

3. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах / А. П. Крешков. – М.: Химия, 1971. Т.2. – Гл. VIII. – С. 416–418.

Контрольні питання

1. Які електроди обернені відносно іонів водню вам відомі?
2. В чому полягає метод потенціометричного титрування?
3. Поясніть переваги методу потенціометричного титрування.

4. Запишіть рівняння Нернста для хінгідронного та хлорсрібного електродів. Як ЕРС гальванічного елемента складається з потенціалів окремих електродів?

11. СТАТИСТИЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Розподілення Больцмана за енергіями. Сума станів та її зв'язок з основними термодинамічними функціями. Молекулярні суми станів для поступального, обертального, коливального та електронного рухів.

Розрахунок констант рівноваги хімічної реакції методом статистичної термодинаміки.

Лабораторна робота № 11.1.

Статистичний розрахунок термодинамічних властивостей ідеальних газів та констант рівноваги реакцій за їх участю

Мета роботи. Розрахувати різноманітні термодинамічні властивості ідеальних газів та провести порівняльний аналіз результатів розрахунків.

Теоретичні відомості

Статистична термодинаміка надає можливість розрахувати термодинамічні властивості різноманітних речовин, виходячи з даних про їх внутрішню будову, тобто про енергії електронних рівнів, про частоти коливань в молекулах та кристалах, про геометрію молекул тощо. Найлегше і найточніше розрахувати термодинамічні властивості можна для ідеальних газів, оскільки їх молекули між собою не взаємодіють, тож внутрішня енергія та ентропія ідеального газу не залежать від взаємного розташування часточок в просторі. Дуже часто результати теоретичного розрахунку термодинамічних властивостей ідеального газу, отримані методами статистичної термодинаміки, будуть більш точними, ніж результати ретельних експериментальних досліджень, тож з погляду витрат ресурсів теоретичні методи є вкрай привабливими та ефективними. Навіть, якщо газ не можна вважати зовсім ідеальним, відхиленнями від ідеальності в більшості випадків можна знехтувати практично без втрати точності результатів. Для того, щоб потренуватися в проведенні статистико-термодинамічних розрахунків та інтерпретації їх результатів вам пропонується ця робота.

В таблиці 11.1 наведені дані для розрахунку термодинамічних властивостей водню, азоту та аміаку методом статистичної термодинаміки.

Таблиця 11.1

Вихідні дані для проведення статистичних розрахунків термодинамічних властивостей відповідних молекул

Газ	Молекулярна маса M , кг/моль	Момент інерції I , кг·м ²	Числа симетрії σ	Характеристична температура θ , К
H ₂	$2,016 \cdot 10^{-3}$	$4,602 \cdot 10^{-48}$	2	6331,22
N ₂	$28,013 \cdot 10^{-3}$	$1,402 \cdot 10^{-46}$	2	3392,70
NH ₃	$17,030 \cdot 10^{-3}$	$3,298 \cdot 10^{-47}$	3	1366,85 *(1)
				2340,62 (2)
				4781,17 (1)
				4954,29 (2)

*В дужках вказана виродженість даного коливання, тобто кількість різних незалежних коливань з даною частотою, які існують в молекулі.

Для реакції утворення NH₃ при 0К $\Delta U_0^0 = -38\,950$ Дж/моль

На основі наведених даних можна виконати ряд розрахунків, таких як запропоновані нижче, або подібних. Наприклад:

1) Розрахувати поступальну, обертальну та коливальну статистичні суми при обраній викладачем температурі T , а також відповідні внески в ентропію для молекул H₂ та N₂. Порівняти ці внески для двох молекул та пояснити отриманий результат.

2) Розрахувати поступальну, обертальну та коливальну статистичні суми при обраній викладачем температурі T , а також відповідні внески в ентропію для молекул H₂ та NH₃. Порівняти ці внески для двох молекул та пояснити отриманий результат.

3) Розрахувати $\Delta(H_T^0 - U_T^0)$, ΔS_T^0 та $\Delta(G_T^0 - U_T^0)$ реакції утворення аміаку при обраній викладачем температурі T .

4) Розрахувати молекулярні статистичні суми та константу рівноваги реакції утворення аміаку при обраній викладачем температурі T .

Окремі **статистичні суми** розраховуються за формулами:

1) *поступальна*:

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} v = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{kT}{p}, \quad (11.1)$$

де h – стала Планка, k – стала Больцмана, m – маса молекули (кг), v – об'єм (м^3), що припадає на 1 молекулу, який за тиску p може бути розрахований за формулою $v = kT/p$;

2) *обертальна для лінійних молекул*:

$$Q_{\text{об}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}, \quad (11.2)$$

де I – момент інерції молекули ($\text{кг} \cdot \text{м}^2$);

3) *обертальна для нелінійних молекул*:

$$Q_{\text{об}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (I_x I_y I_z)^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} I^{\frac{3}{2}} \quad (11.3)$$

де $I = \sqrt{I_x I_y I_z}$ – момент інерції нелінійної молекули ($\text{кг} \cdot \text{м}^2$);

4) *коливальна*:

$$Q_{\text{кол}}^{\text{на 1 кол}} = \frac{1}{1 - \exp(-\theta/T)} \quad (11.4)$$

– на 1 коливання з характеристичною температурою θ К, або

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{j=1}^{3n-6} Q_{\text{кол},j} = \prod_{j=1}^{3n-6} \frac{1}{1 - \exp(-\theta_j/T)} \quad (11.5)$$

– на всі $(3n-6)$ коливань, які є в n -атомній молекулі.

Для практичних розрахунків поступальної і обертальної статистичних сум їх краще обраховувати у вигляді натуральних логарифмів, об'єднавши всі константи в один доданок. Тоді маємо:

а) *для поступальної суми*

$$\ln Q_{\text{пост}} = \ln \frac{(2\pi)^{3/2} R^{5/2}}{N_A^4 h^3} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln M - \ln p, \quad (11.6)$$

В цій формулі в знаменнику для логарифму константи з'явився множник N_A^4 , який виник внаслідок переходу від маси однієї молекули m до маси 1 моль M (молярну масу також слід підставляти в кг/моль), а також від сталої Больцмана k до універсальної газової сталої R ;

б) *для обертальної суми* (лінійні молекули):

$$\ln Q_{\text{об}} = \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2} + \ln I + \ln T - \ln \sigma. \quad (11.7)$$

в) для *обертальної суми* (нелінійні молекули):

$$\ln Q_{\text{об}} = \ln \left(\frac{(8k)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{7}{2}}}{h^3} \right) + \frac{3}{2} \ln I + \frac{3}{2} \ln T - \ln \sigma \quad (11.8)$$

Термодинамічні функції (мольні) відповідного газу розраховуються за формулами:

1) ентальпія

а) *поступальний внесок* $H_{\text{пост}}^{\circ} - U_0^{\circ}$ в ентальпію газу завжди дорівнює $5/2 RT$;

б) *обертальний внесок* $H_{\text{об}}^{\circ} - U_0^{\circ}$ в ентальпію газу той самий, що і у внутрішню енергію, і завжди дорівнює RT для лінійних молекул, або $3/2 RT$ для нелінійних молекул;

в) *коливальний внесок* $H_{\text{кол}}^{\circ} - U_0^{\circ}$ в ентальпію (та у внутрішню енергію) газу на одне коливання становить

$$H_{\text{кол}}^{\circ} - U_0^{\circ} = R \frac{\theta_{\text{кол}}}{\exp(\theta_{\text{кол}}/T) - 1} \quad (11.9)$$

2) ентропія

Загальна формула для обчислення будь-якого внеску в ентропію має вигляд

$$S_{\text{пост}} = R \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_p. \quad (11.10)$$

Звідси виведені нижче подані формули для окремих внесків.

а) *Поступальний внесок* в ентропію газу становить:

$$S_{\text{пост}} = R \ln \frac{(2\pi)^{3/2} R^{5/2}}{N_A^4 h^3} + \frac{5}{2} R + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p. \quad (11.11)$$

Константа $S_0 = R \ln \frac{(2\pi)^{3/2} R^{5/2}}{N_A^4 h^3} + \frac{5}{2} R$ однакова для всіх газів.

б) *Обертальний внесок* в ентропію газу для лінійних молекул:

$$S_{\text{об}} = \left(R \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2} + R \right) + R \ln I + R \ln T - R \ln \sigma. \quad (11.12)$$

в) *Обертальний внесок* для нелінійних молекул:

$$S_{об} = \left(R \ln \frac{(8k)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{7}{2}}}{h^3} + \frac{3}{2} R \right) + \frac{3}{2} R \ln I + \frac{3}{2} R \ln T - R \ln \sigma. \quad (11.13)$$

г) *Коливальний внесок* в ентропію газу на одне коливання становить:

$$S_{кол} = R \frac{\theta_{кол}/T}{\exp(\theta_{кол}/T) - 1} + R \ln Q_{кол}. \quad (11.14)$$

Для умовної хімічної реакції $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$, знаючи статистичні суми, ентальпії, ентропії речовин, що беруть участь у цій реакції, а також тепловий ефект ΔU_0^o реакції при 0K, можна розрахувати ΔG_T^o для цієї реакції при різних температурах:

$$\Delta(G_T^o - U_0^o) = \Delta(H_T^o - U_0^o) - T\Delta S^o \quad (11.15)$$

Можна також розрахувати константу рівноваги цієї реакції за формулою:

$$K_p = \frac{Q_C^\gamma \cdot Q_D^\delta}{Q_A^\alpha \cdot Q_B^\beta} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta U_0^o}{RT}\right) \quad (11.16)$$

Література

1. Яцимирський В. К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – С. 308–324.
2. Физическая химия, в 2 т. / под ред. К. С. Краснова. – М.: Высшая школа, 2001. –Т. 1. – С. 353–363
3. Роїк О. С. Фізична хімія. Основи термодинаміки / О. С. Роїк, Н. І. Усенко. – К.: ВПЦ “Київський університет”, 2010. – С. 194–240

Контрольні питання

1. Що таке молекулярна статистична сума в розподілі Больцмана?
2. Виходячи з якої інформації виводяться формули для обчислення молекулярних статистичних сум для окремих видів руху?
3. Чому внески поступального руху в ентальпію ідеального газу завжди однакові для всіх газів?
4. Від яких властивостей молекули залежать внески поступального, обертального та коливального молекулярних рухів в ентропію ідеального газу?

ЗМІСТ	
1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ.....	2
Лабораторна робота №1.1. Визначення теплоти нейтралізації калориметричним методом...	3
2. ФІЗИЧНА ХІМІЯ ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ	10
Лабораторна робота №2.1. Визначення тиску насиченої пари леткої рідини динамічним методом.....	10
3. ХІМІЧНА РІВНОВАГА	17
Лабораторна робота №3.1. Дослідження хімічної рівноваги в реакції термічного розкладу карбонату кальцію.....	17
4. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ.....	23
Лабораторна робота № 4.1. Дослідження рівноваги рідина – рідина в двоком-понентній системі з обмеженою розчинністю рідин	24
Лабораторна робота № 4.2. Вивчення рівноваги рідина – пара в двокомпонент-них системах з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані.....	29
Лабораторна робота № 4.3. Вивчення кристалізації бінарних сумішей.....	36
Лабораторна робота № 4.4. Дослідження рівноваги рідина – рідина в трикомпонентній системі з однією областю розшарування	45
5. РОЗЧИНИ	50
Лабораторна робота № 5.1. Визначення ступеня та константи дисоціації слабкого електроліту методом вимірювання електропровідності розчинів	51
Лабораторна робота № 5.2.	58

Визначення розчинності та добутку розчинності важкорозчинної солі методом вимірювання електропровідності.....	
Лабораторна робота № 5.3. Визначення чисел перенесення іонів у розчинах електролітів....	62
6. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ.....	69
Лабораторна робота № 6.1. Вивчення швидкості інверсії сахарози.....	69
7. КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ У ГОМОГЕННИХ СИСТЕМАХ.....	77
Лабораторна робота № 7.1. Вивчення кінетики реакції йодування ацетону.....	77
Вивчення кінетики реакції йодування ацетону фотометричним методом	83
8. ГОМОГЕННИЙ ТА ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ.....	86
Лабораторна робота № 8.1. Вивчення кінетики омилення естерів у присутності іонів гідроксилу.....	86
Лабораторна робота № 8.2. Встановлення кінетичних параметрів реакції мутаротації глюкози.....	89
9. ФІЗИЧНА ХІМІЯ МІЖФАЗНИХ ЯВИЩ.....	92
Лабораторна робота № 9.1. Визначення питомої поверхні твердого тіла за адсорбцією з розчину.....	93
10. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА РІВНОВАГА.....	98
Лабораторна робота № 10.1. Визначення електрорушійної сили (ЕРС) гальванічних елементів та їхні електродні потенціали.....	99
Лабораторна робота № 10.2. Визначення стандартного окисно-відновного потенціалу.....	104

Лабораторна робота № 10.3. Визначення коефіцієнта активності електроліту методом вимірювання ЕРС.....	107
Лабораторна робота № 10.4. Потенціометричне титрування та визначення рН розчинів.....	113
11. СТАТИСТИЧНА ТЕРМОДИНАМІКА.....	119
Лабораторна робота № 11.1. Статистичний розрахунок термодинамічних властивостей ідеальних газів та констант рівноваги реакцій за їх участю.....	119