

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ
ДЛЯ СТУДЕНТІВ-БАКАЛАВРІВ НАПРЯМУ ПІДГОТОВКИ 6.051301 –
„ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ” З ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ».

ЧАСТИНА І.

РОЗДІЛИ «ТЕРМОДИНАМІКА», «ХІМІЧНА ТА ФАЗОВА РІВНОВАГА»,
«РОЗЧИНИ»

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії.
Протокол № 4 від 02.12.14.

Дніпропетровськ УДХТУ 2015

Методичні вказівки до лабораторного практикуму з розділів "Хімічна термодинаміка", "Хімічна та фазова рівновага", "Розчини" курсу "Фізична хімія" для студентів-бакалаврів напряму підготовки 6.051301 / Укл.: Д.В. Гиренко, О.І. Касьян, Б.В. Мурашевич. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2015. – 47 с.

Укладачі: Д.В. Гиренко, канд. хім. наук
О.І. Касьян, канд. хім. наук
Б.В. Мурашевич, канд. хім. наук

Відповідальний за випуск О.Б. Веліченко, доктор хім. наук

Навчальне видання

Методичні вказівки до лабораторного практикуму для студентів-бакалаврів
напряму підготовки 6.051301 – „Хімічна технологія”
з дисципліни "Фізична хімія". Частина І.
(розділи «Термодинаміка», «Хімічна та Фазова рівновага», «Розчини»)

Укладачі: ГИРЕНКО Дмитро Вадимович
КАСЬЯН Ольга Іванівна
МУРАШЕВІЧ Богдан Валерійович

Редактор Л.М. Тонкошкур
Коректор Л.Я. Гоцуцова

Підписано до друку 15.12.14. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов. друк. арк. 2,08. Обл.-вид. арк. 2,12. Тираж 100 прим. Зам. № 42.
Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

ДВНЗ УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ-5, просп. Гагаріна, 8.

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1. ТЕРМОХІМІЧНІ ВИМІРЮВАННЯ	5
1.1. Загальні положення калориметрії.....	5
1.2. Робота з найпростішим калориметричним приладом	6
1.3. Робота з електронним калориметром.....	9
Лабораторна робота № 1. Визначення інтегральної теплоти розчинення та теплоти гідратування солі.....	10
Лабораторна робота № 2. Визначення теплового ефекту реакції нейтралізації сильних та слабких кислот	15
2. ХІМІЧНА РІВНОВАГА. РІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ	19
Лабораторна робота № 3. Визначення константи рівноваги реакції взаємодії залізо(III) хлориду з калій йодидом	19
Лабораторна робота № 4. Визначення теплоти дисоціації слабого електроліту..	23
3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ	28
Лабораторна робота № 5. Визначення теплоти пароутворення рідини	28
Лабораторна робота № 6. Кріоскопія.....	33
Лабораторна робота № 7. Вивчення взаємної розчинності в двокомпонентній системі	36
Лабораторна робота № 8. Термічний аналіз.....	39
ПИТАННЯ ДО ТЕМИ «ТЕРМОДИНАМІКА».....	42
ПИТАННЯ ДО ТЕМИ «ХІМІЧНА РІВНОВАГА. РІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ»	42
ПИТАННЯ ДО ТЕМИ «ФАЗОВІ РІВНОВАГИ»	43
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	44
Додаток 1. Приклад оформлення лабораторної роботи	45

ВСТУП

Предмет навчальної дисципліни “Фізична хімія” полягає у встановленні взаємозв'язку хімічних і фізичних явищ в різних системах. Сучасна фізична хімія є фундаментом хімічної технології, яка дає кількісний апарат для моделювання і розрахунків хімічних процесів будь-якого профілю з метою вдосконалювати технологічних схем, впровадження нових технологій, конструкційних матеріалів та реагентів. Основною задачею фізичної хімії є теоретичний вибір оптимальних параметрів для проведення технологічних процесів. Вивчення фізичної хімії є однією з важливих складових теоретичної і практичної підготовки сучасного інженера-хіміка.

Освоєння фізичної хімії на рівні самостійного застосування вимагає від студента не тільки якісної теоретичної підготовки, але й кропіткої експериментальної роботи. В ході виконання лабораторного практикуму з хімічної термодинаміки студент знайомиться з основними експериментальними методами визначення термодинамічних величин, дослідження рівноваги хімічних процесів, навчається користуватись необхідним для цього обладнанням.

В результаті вивчення теоретичних основ хімічної термодинаміки та проведення лабораторного практикуму з хімічної термодинаміки студент повинен

ВМІТИ:

1. Використовуючи довідкові дані про теплоти утворення або теплоти згоряння речовин, які беруть участь у хімічному або фізичному процесі, а також теоретичні положення першого закону термодинаміки, розраховувати теплові ефекти при стандартних умовах та за будь-яких температур.
2. Використовуючи довідкові дані і теоретичні положення другого закону термодинаміки, розраховувати зміну ентропії для хімічних процесів, а також абсолютну ентропію речовин за будь-яких температур.
3. Опановувати основні експериментальні методи визначення термодинамічних величин (теплоємності, теплові ефекти, теплоти розчинення, плавлення, випаровування, зміну ентальпії в залежності від T) та необхідне для цього обладнання.
4. Використовуючи теоретичні положення хімічної термодинаміки в умовах лабораторії або виробництва, навчитись розраховувати можливість перебігу процесу, прогнозувати вплив температури, тиску, присутності інертних газів на вихід продукту, обґрунтовувати вибір параметрів процесу з точки зору виходу продукту та його чистоти.
5. Визначати концентрації (активності) компонентів при рівновазі з метою обчислення констант рівноваги та термодинамічних параметрів.

1. ТЕРМОХІМІЧНІ ВИМІРЮВАННЯ

1.1. Загальні положення калориметрії

Термохімія – розділ хімічної термодинаміки, пов'язаний з вивченням теплових ефектів хімічних реакцій і фізико-хімічних процесів.

Тепловим ефектом реакції називають максимальну кількість теплоти, віднесenu до 1 молю речовини, яка супроводжує реакцію (тобто поглинається або виділяється) при умовах, що:

- реакція відбувається необоротно при сталому тиску чи об'ємі;
- в системі не здійснюється ніякої роботи крім роботи розширення ($A=P \cdot \Delta V$);
- вихідні речовини і продукти реакції мають однакову температуру.

Калориметрія – це сукупність методів визначення кількості теплоти, що поглинається або виділяється в різних фізико-хімічних процесах. Калориметричні (термохімічні) вимірювання дозволяють експериментально визначити теплові ефекти різних фізико-хімічних процесів, а також теплоємності систем. Розрахунки теплових ефектів за експериментальними даними проводять на основі законів Гесса і Кірхгофа.

Теплоємністю (С) речовини називають кількість теплоти, яку необхідно передати системі для нагрівання її на один градус. Теплоємність вимірюється в Дж/К. **Питома** теплоємність відноситься до 1 кг речовини (Дж/кг·К), а **мольна** теплоємність – до одного моля речовини (Дж/моль·К).

Величина теплоємності залежить від температури, тому розрізняють справжню та середню теплоємності. Справжня теплоємність – це відношення нескінченно малої кількості теплоти до нескінченно малого приросту температури. Тож, $C_v = (\frac{\partial U}{\partial T})_v$ – ізохорна теплоємність; $C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p$ – ізобарна теплоємність. Середня теплоємність для даного інтервалу температур ($T_1 - T_2$) – це відношення певної кількості теплоти до різниці цих температур: $\bar{C} = Q / T_2 - T_1$.

Більшість калориметричних вимірювань зводиться до того, що процес, тепловий ефект якого необхідно встановити, проводять у спеціальному приладі – калориметрі та спостерігають обумовлену цим процесом зміну температури ΔT .

Теплові ефекти пов'язують зі зміною температури рівнянням теплового балансу:

$$Q_p = (m_1 C_1 + m_2 C_2 + m_3 C_3 + \dots + m_n C_n) \Delta T, \quad (1.1)$$

де $m_{1,2,3,\dots,n}$ – маси (г), а $C_{1,2,3,\dots,n}$ – мольні теплоємності (Дж/моль·К) компонентів реакційної системи, яка досліджується, та всіх частин калориметра, котрі беруть участь у теплообміні з навколишнім середовищем. Якщо в ході експерименту величини m і C не змінюються в межах точності експерименту, то рівняння (1.1) можна записати в такому вигляді:

$$Q_p = K \cdot \Delta T, \quad (1.2)$$

де **K** – **стала калориметра**, тобто кількість теплоти, яку необхідно передати реакційній системі та всім частинам калориметра для нагрівання їх на один градус.

Необхідно пам'ятати, що термодинамічна теплота, яку позначають через ΔH або ΔU , має протилежний знак за відношенням до термохімічної теплоти Q_p , тож $Q_p = -\Delta H$. Молярний тепловий ефект реакції (або теплоту) ΔH (Дж/моль) знаходять із співвідношення:

$$\Delta H = -\frac{Q_p}{n} = -\frac{K \cdot \Delta T}{n} \quad (1.5)$$

де n – кількість речовини (в моль), яка приймає участь у процесі, що досліджується.

Існує декілька методів **визначення сталої калориметра (K)**. Сталі калориметра визначають передаючи калориметру та досліджуваній системі певну кількість теплоти (Q) та вимірюють при цьому зміну температури (ΔT). Точно відому кількість теплоти можна одержати в результаті проведення фізико-хімічного процесу, тепловий ефект якого відомий, наприклад, в ході розчинення наважки KCl у воді. В електронному калориметрі відома кількість теплоти може також задаватися з допомогою електричного нагрівача, потужність якого відома.

1.2. Робота з найпростішим калориметричним приладом

1.2.1. Калориметричний прилад

Найпростіший калориметричний прилад для дослідження процесів у розчинах (рис. 1.1) складається з повітряного термостата й склянки, яку вмішують у нього. В залежності від мети дослідження калориметр заповнюється водою, лугом тощо. Через отвір у кришці в калориметр вставляють електричну мішалку. На кришці калориметра є також отвір для ампули з досліджуваною речовиною. Температура вимірюється за допомогою термометра Бекмана (рис. 1.2).

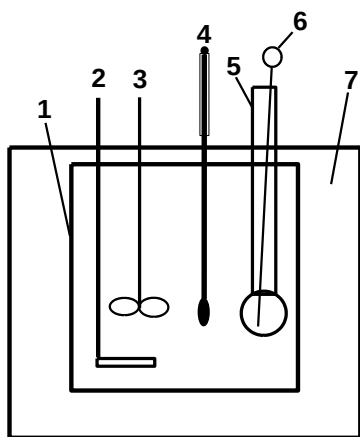
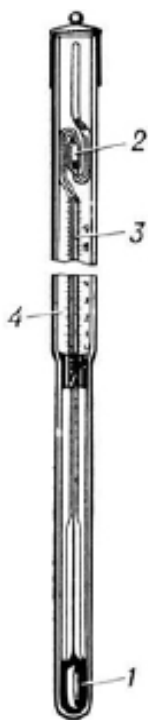


Рис. 1.1. Калориметричний прилад:

- 1 – калориметрична склянка;
- 2 – нагрівач;
- 3 – мішалка;
- 4 – термометр Бекмана;
- 5 – пробірка або ампула;
- 6 – скляна паличка для розбивання пробірки;
- 7 – ізотермічна оболонка

1.2.2. Вимірювання температури



Метастатичний термометр Бекмана дозволяє вимірювати зміну температури на рівні $1-3^{\circ}$. Він складається з двох резервуарів, які з'єднані капіляром. За допомогою додаткового резервуара можна змінювати кількість ртуті в основному резервуарі, це дозволяє вимірювати підвищення або зниження температури в межах $1-3^{\circ}$. Шкала термометра поділена на 5° з ціною поділок $0,01^{\circ}$. При користуванні лупою можна вимірювати температуру з точністю $0,002-0,003^{\circ}$. Якщо вивчається процес, пов'язаний з виділенням тепла, то ртуть у капілярі повинна знаходитись у межах $1-2^{\circ}$, а якщо процес супроводжується поглинанням тепла, то ртуть має знаходитись між $4-5^{\circ}$.

Рис. 1.2. Метастатичний термометр Бекмана ТЛ-1:

- 1 – основний ртутний резервуар;
- 2 – додатковий ртутний резервуар;
- 3 – капіляр;
- 4 – шкала

1.2.3. Проведення калориметричних вимірювань

Калориметричний дослід з метою визначення ΔT хімічного процесу проводять таким чином.

1. У склянку наливають необхідний об'єм рідини (води, розчин кислоти, лугу тощо) при температурі термостата.
2. У отвір вставляють ампулу з наважкою або певним об'ємом досліджуваної речовини.
3. Вмикають мішалку.
4. Чекають 5–7 хвилин, протягом яких прилад прогрівається.
5. Починають відлік температури через кожні 10-30 с. При цьому спостерігається підвищення або зниження температури в наслідок теплообміну з навколишнім середовищем. Виконують 9 відліків температури (*початковий період*).
6. На десятому відліку розбивають ампулу з досліджуваною речовиною. В результаті перебігу процесу температура в стакані, де відбувається реакція, різко знижується або підвищується (*головний період*). Записують температуру через кожні 10-30 с. Рівномірна зміна T відповідає завершенню головного періоду.
7. Фіксують ще 10–12 значень температури (*кінцевий період*).
8. Результати вимірювань заносять у таблицю 1.1.

Результати калориметричного дослідження реакції _____

Час, с	T, K

1.2.4. Визначення стрибка температури графічним методом

Величину зміни температури (стрибок температури ΔT) в ході проведення експерименту визначають графічним способом. Для цього експериментальні дані надають у вигляді графіка залежності T від часу. Через нанесені експериментальні точки проводять криву, згладжуючи помилки експерименту (рис. 1.3). Таку криву можна розділити на три ділянки: ділянка АВ – початковий, ВС – головний, CD – кінцевий періоди. В момент часу, який відповідає точці В, починається термохімічний дослід, який завершується до моменту часу С. Початковий і кінцевий періоди характеризуються лінійною зміною температури в часі.

Якщо теплообмін системи, що вивчається, незначний, або швидкість перебігання процесу досить висока (до кількох хвилин), то для визначення величини стрибка температури ($\Delta T_{\text{експ.}}$) можна користуватися спрощеним методом. Для цього проводять прямі через початковий і кінцевий періоди, а також через лінійну ділянку головного періоду. З точок перетину Е та F опускають проекції на вісь ординат, і знаходять величину $\Delta T = T_2 - T_1$ (рис. 1.3).

Але, якщо процес, який ми досліджуємо, перебігає повільно або(та) існує певний теплообмін системи з навколишнім середовищем, то присутню похибку експерименту за рахунок теплообміну вилучають графічним методом (рис. 1.4).

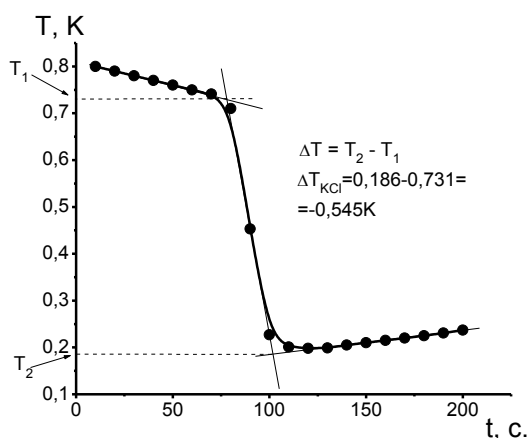


Рис. 1.3. Термохімічна крива розчинення наважки KCl у воді, отримана у калориметрі без суттєвого теплообміну системи з навколишнім середовищем

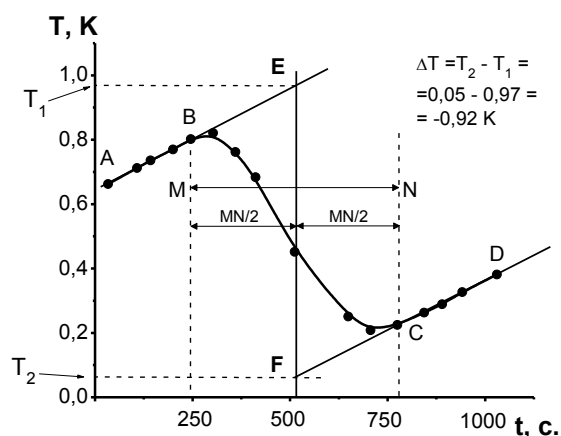


Рис. 1.4. Термохімічна крива розчинення наважки KCl у воді, отримана у калориметрі з суттєвим теплообміном системи з навколишнім середовищем або повільним перебіганням процесу

1.3. Робота з електронним калориметром

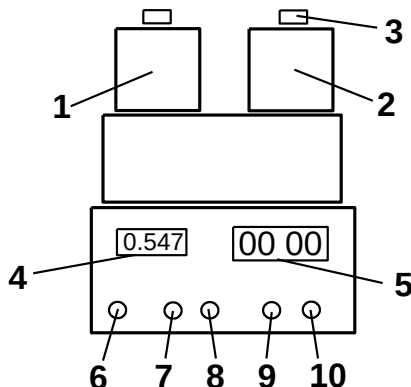


Рис. 1.5. Схема електронного калориметра: 1 – ліва частина калориметра; 2 – права частина калориметра; 3 – рукоятка пристрою для руйнування ампули; 4 – індикатор, який показує різницю в температурах (ΔT) між лівою та правою частинами калориметра; 5 – індикатор таймера; 6 – вмикач мішалки; 7 – вмикач нагрівача для визначення сталої калориметра; 8 – вибір нагрівача в лівій чи правій частинах калориметра; 9 – пуск таймера; 10 – обнуління таймера

1.3.1. Правила роботи з електронним калориметром

При використанні електронного калориметра слід дотримуватись наступних правил при визначенні ΔT .

1. Вмикають електронний калориметр. При цьому вмикаються табло таймера (5) та температури (4).
2. Прогрівають прилад 10 хвилин.
3. В калориметричні стакани 1 і 2 наливають по 300 мл води, розчину кислоти, лугу тощо, поміщають їх у калориметр.
4. У спеціальному тримачі закріплюють пробірку з речовиною або розчином.
5. Закривають кришки правої та лівої частин калориметра.
6. Вмикають мішалку.
7. Після того, як значення ΔT перестане змінюватися у часі, вмикають секундомір "пуск", записують 10 значень ΔT через кожні 10 секунд за звуковим сигналом (*початковий період*).
8. На одинадцятому відліку часу розбивають ампулу з досліджуваною речовиною повертаючи за часовою стрілкою рукоятку (3) на кришці тієї частини калориметра, де розміщена пробірка. В результаті перебігу хімічного процесу ΔT різко змінюється (*головний період*). Записують 10 відліків ΔT через кожні 10 секунд (всього 100 с). Рівномірна зміна T відповідає завершенню головного періоду.
9. Фіксують ще 10–20 відліків ΔT до того часу, коли швидкість змінення ΔT не буде перевищувати $0,01\text{--}0,02^{\circ}\text{C}$ за відлік (*кінцевий період*).
10. Результати вимірювань заносять у таблицю 1.1, будують графік залежності ΔT від часу та визначають $\Delta T_{\text{експ}}$ (див. розділ 1.2.4).

Лабораторна робота № 1

Визначення інтегральної теплоти розчинення та теплоти гідратоутворення солі

Мета роботи – обчислити теплоту гідратоутворення сульфату міді за величинами теплоти розчинення безводної солі і кристалогідрату.

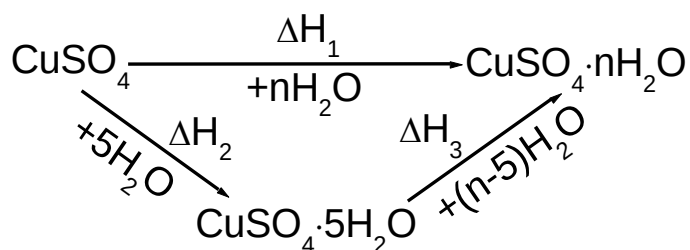
Короткі теоретичні відомості з роботи

Розчинення речовини у розчиннику у багатьох випадках супроводжується виділенням або поглинанням теплоти. Цей тепловий ефект зумовлений перш за все процесами гідратоутворення, руйнування кристалічної решітки, дисоціації та сольватації іонів. Кількісно цей процес характеризується інтегральною або диференційною теплотами розчинення.

Інтегральна теплота (ентальпія) розчинення солі – тепловий ефект розчинення 1 г або 1 моль речовини в такій кількості розчинника, щоб при цьому утворився розчин заданої концентрації.

Диференційна теплота (ентальпія) розчинення солі – тепловий ефект розчинення 1 г або 1 моль речовини в такій великій кількості розчинника, щоб зміна його концентрації при розчиненні солі була майже рівною нулю.

Теплоту гідратоутворення купрум (II) сульфату розраховують за теплотами розчинення безводної солі і кристалогідрату у воді у відповідності до закону Гесса. Схематично процес розчинення безводної солі CuSO_4 може надаватися такою схемою:



ΔH_1 – теплота розчинення безводної солі CuSO_4 , Дж/моль, ΔH_2 – теплота гідратоутворення; ΔH_3 – теплота розчинення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Відповідно до закону Гесса:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3, \text{ та } \Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3. \quad (1.10)$$

Тому теплоту гідратоутворення CuSO_4 ($\Delta H_{\text{гідрат}}$) можна визначити так:

$$\Delta H_{\text{гідрат}} = \Delta H_{\text{розчин.}}(\text{CuSO}_4) - \Delta H_{\text{розчин.}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}), \quad (1.11)$$

Теплоти розчинення безводної солі і кристалогідрату ($\Delta H_{\text{розчин.}}(\text{CuSO}_4)$ та $\Delta H_{\text{розчин.}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$) встановлюються експериментально калориметричним методом.

Визначення сталої калориметра за розчиненням KCl у воді

Сталу калориметра зазвичай визначають за зниженням температури (ΔT) при розчиненні наважки KCl у воді (ендотермічна реакція).

Обробку даних калориметричних вимірювань для розчинення KCl проводять за рівнянням теплового балансу:

$$\Delta H_{\text{KCl}} = -K \cdot \frac{\Delta T \cdot M_{\text{KCl}}}{g_{\text{KCl}}}, \quad (1.6)$$

де ΔH_{KCl} – інтегральна теплота розчинення наважки KCl, Дж/моль; g_{KCl} – наважка KCl, г; C – питома теплоємність водного розчину, яка дорівнює 4,103 Дж/г·К; K – стала калориметра; ΔT – зміна температури в процесі розчинення наважки KCl; M_{KCl} – молярна маса KCl, яка дорівнює 74,5 г/моль.

Із рівняння 1.6 може виражатися стала калориметра K :

$$K = -\frac{\Delta H_{\text{KCl}} \cdot g_{\text{KCl}}}{\Delta T \cdot M_{\text{KCl}}}. \quad (1.7)$$

У довідковій літературі $\Delta H_{\text{мол.}}$ наведена в залежності від молярної концентрації розчинів. Величину молярної теплоти розчинення, що відповідає концентрації утвореного розчину KCl, знаходять методом чисельної інтерполяції, використовуючи дані інтегральної теплоти розчинення (таблиця 1.2).

Таблиця 1.2

Інтегральна теплота розчинення калій хлориду в воді

m , моль/кг	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
ΔH , кДж/моль	17,55	17,57	17,55	17,50	17,43

Послідовність калориметричного визначення константи K така.

1. В калориметричний стакан наливають 300 мл води і поміщають у калориметр.
2. У отвір вставляють ампулу з наважкою KCl.
3. Вмикають мішалку та вичікують 5–7 хвилин, протягом яких прилад прогрівається.
4. Починають відлік T через кожні 30 с. При цьому спостерігається зниження температури внаслідок теплообміну з навколишнім середовищем. Виконують 9–10 відліків температури (*початковий період*).
5. На десятому відліку розбивають ампулу з наважкою KCl. У результаті перебігу процесу розчинення KCl температура в стакані, де відбувається реакція, різко знижується (*головний період*). Продовжують записувати T . Рівномірна зміна T відповідає завершенню головного періоду.
6. Фіксують ще 10–12 значень температури (*кінцевий період*).
7. Результати вимірювань заносять у таблицю:

Результати калориметричного дослідження розчинення KCl; $g_{KCl} =$

Час, с	T, K

Приклад розрахунку K у результаті процесу розчинення KCl.

Припустимо, що розчинюється 3,14 г KCl у 300 мл води.

Розрахуємо молярну концентрацію (m_{KCl} , моль/кг) розчину KCl, що утворюється:

$$m_{KCl} = \frac{m_{KCl}}{M_{KCl} \cdot g_{H_2O}}, \quad m_{KCl} = \frac{3,14\text{г}}{74,5\text{г/моль} \cdot 0,3\text{кг}} = 0,14 \text{ моль/кг}$$

Методом чисельної інтерполяції довідкових величин (таблиця 1.2) знаходимо теплоту розчинення калій хлориду для молярності 0,14 моль/кг. $\Delta H_{\text{мол., KCl}} = 17,56 \text{ кДж/моль}$.

На рис. 1.3 наведено термохімічну криву розчинення наважки KCl ($g_{KCl} = 3,14 \text{ г}$) у воді ($g_{H_2O} = 300 \text{ г}$). Стрибок температури склав $\Delta T_{KCl} = -0,545^\circ$. Хід кривої вказує на ендотермічний характер процесу розчинення калій хлориду у воді: $\Delta T < 0$.

Розрахуємо за рівнянням теплового балансу (1.7) сталу калориметра K.

$$K = -\frac{17,56 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} \cdot 3,14\text{г}}{-0,545\text{K} \cdot 74,5\text{г/моль}} = 1358 \text{ Дж/К}$$

Особливості визначення сталої електронного калориметра за розчиненням наважки KCl

Стала калориметра може визначатись за зниженням температури (ΔT) при розчиненні наважки KCl у воді з рівняння (1.7).

Калориметричне визначення сталої K' проводять у наступній послідовності.

1. Вмикають електронний калориметр. При цьому вмикаються табло секундоміра та температури.
2. Прогрівають прилад 10 хвилин.
3. До калориметричних стаканів 1 та 2 наливають по 300 мл води, поміщують їх в калориметр, закривають кришку калориметра.
4. У спеціальному тримачі закріплюють пробірку з наважкою KCl (3–4 г) та вмикають мішалку.
5. Після того, як ΔT для стаканів не буде перевищувати $0,1^\circ$, вмикають секундомір "пуск", записують 9 значень ΔT через кожні 10 секунд за звуковим сигналом (*початковий період*).
6. На десятому відліку часу розбивають ампулу з наважкою KCl. В результаті перебігу процесу розчинення KCl температура в стакані знижується (*головний період*).

7. Фіксують ще 10–20 відліків ΔT до того часу, коли швидкість змінення ΔT не буде перевищувати $0,01\text{--}0,02^\circ\text{C}$ за відлік (*кінцевий період*).
8. Результати вимірювань заносять у таблицю, будують графік залежності ΔT від часу і визначають $\Delta T_{\text{експ.}}$.

Хід роботи

При підготовці до лабораторної роботи слід прочитати та ретельно законспектувати загальні положення калориметрії і принципи роботи з калориметричними пристроями (розділи 1.1–1.3).

Робота складається з трьох експериментальних та розрахункової частин.

1. Визначення сталої калориметра K за розчиненням наважки KCl проводять експериментально, як викладено вище.

2. Визначення теплоти розчинення безводної солі CuSO_4 (ΔH_1). Теплоти розчинення солей визначаються експериментально, для чого в калориметричну склянку наливають 300 мл дистильованої води, поміщають в отвір кришки ампулу з (3–6) г CuSO_4 та проводять визначення $\Delta T_{\text{експ.}}$ за методикою, яка викладена в розділах 1.2.3 та 1.3.1. Заносять експериментальні дані в таблицю 1.1 та будують термохімічну криву (рис. 1.6). Графічно визначають $\Delta T_{\text{експ}}$ (див. пункт 1.2.4).

3. Визначення теплоти розчинення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ΔH_3) проводять ідентично попередньому досліді, за винятком того, що в ампулу вміщують наважку (3–6 г) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Графічну обробку експериментальних даних див. рис. 1.7.

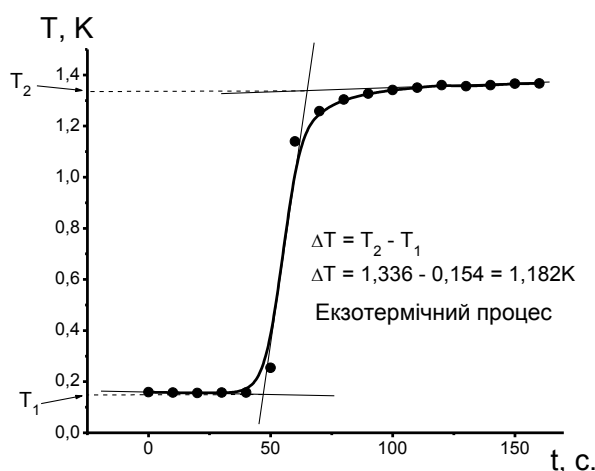


Рис. 1.6. Термохімічна крива розчинення наважки CuSO_4 у воді

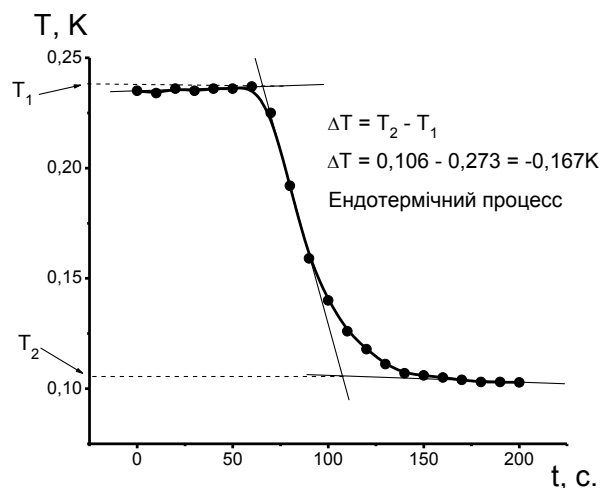


Рис. 1.7. Термохімічна крива розчинення наважки $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у воді

Обробка даних калориметричних вимірювань проводиться за рівняннями теплового балансу:

$$\Delta H_{\text{мол}} = -K \cdot \frac{\Delta T \cdot M_{\text{солі}}}{g_{\text{солі}}},$$

де $\Delta H_{\text{мол}}$ – молярна інтегральна теплота розчинення солі, Дж/моль; g – маса наважки солі, г; ΔT – стрибок температури в процесі розчинення наважки солі; M – молярна маса солі, г.; K – стала калориметра, Дж/К.

Визначивши теплоту розчинення безводної солі $\Delta H(\text{CuSO}_4)$ та кристалогідрату $\Delta H(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ за законом Гесса розраховуємо теплоту гідратоутворення CuSO_4 :

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

Приклад розрахунку:

Розрахуємо інтегральну теплоту розчинення безводної солі:

$$\Delta H(\text{CuSO}_4) = -1358 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot \frac{1,182\text{К} \cdot 160\text{г/моль}}{3\text{г}} = -85608 \text{ Дж/моль}.$$

Розрахуємо інтегральну теплоту розчинення кристалогідрату:

$$\Delta H(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = -1358 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot \frac{-0,167\text{К} \cdot 250\text{г/моль}}{3\text{г}} = +18900 \text{ Дж/моль}.$$

Визначимо за законом Гесса теплоту гідратоутворення CuSO_4 :

$$\Delta H(\text{гідр}) = -8608 \text{ Дж/моль} - 18900 \text{ Дж/моль} = -104508 \text{ Дж/моль}.$$

Контрольні запитання та завдання до лабораторної роботи № 1

1. В чому полягає суть калориметричного методу?
2. Що таке стала калориметра?
3. Які способи визначення сталої калориметра?
4. Що таке тепловий ефект?
5. Що таке інтегральна та диференційна теплоти розчинення?
6. Чим термометр Бекмана відрізняється від звичайного термометра?
7. Сформулюйте закон Гесса та висновки з нього. Яким висновком із закону Гесса Ви користуєтесь при виконанні цієї лабораторної роботи?

Лабораторна робота № 2

Визначення теплового ефекту реакції нейтралізації сильних та слабких кислот

Мета роботи – експериментально визначити тепловий ефект реакції нейтралізації сильної та слабкої кислот, та розрахувати теплоту дисоціації слабкої кислоти.

Короткі теоретичні відомості з роботи

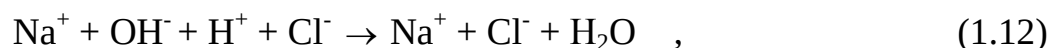
Молярною інтегральною теплотою нейтралізації ($\Delta H_{\text{нейтр.}}$) називають кількість теплоти, яка виділяється при взаємодії одного молю кислоти з одним молем основи. Тому знаючи $Q_{\text{нейтр.}}$ можна визначити $\Delta H_{\text{нейтр.}}$ за рівнянням (1.5):

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = -\frac{Q_{\text{нейтр.}}}{n},$$

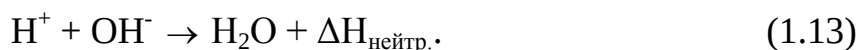
де $Q_{\text{нейтр.}}$ – кількість теплоти, що виділилася при взаємодії n моль-еквівалентів кислоти чи лугу.

У 1842 Герман Іванович Гесс встановив, що під час нейтралізації 1 моль-еквівалента будь-якої сильної кислоти лугом завжди виділяється однакова кількість тепла (56 кДж).

Реакцію нейтралізації сильних кислот сильними основами в іонній формі можна записати таким чином:

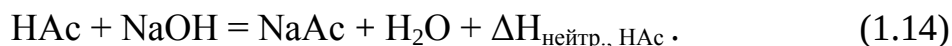


або у скороченому іонному вигляді:



З цього випливає, що взаємодія сильних кислот з сильними основами супроводжується виділенням однакової кількості теплоти. За табличними даними в цьому випадку $\Delta H_{\text{нейтр.}} = -55,9 \cdot 10^3$ Дж/моль. При проведенні експерименту одночасно з нейтралізацією має місце процес розведення, але значення теплоти розведення невеликі, тому ними нехтують.

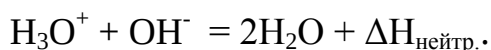
Величина теплового ефекту реакцій нейтралізації слабких кислот залежить від сили кислоти. В загальному вигляді реакцію нейтралізації одноосновних слабких кислот, наприклад оцтової, можна надати таким чином:



Цей процес складається з реакції дисоціації слабкої кислоти:



та самої нейтралізації (1.13):



Тому тепловий ефект нейтралізації слабкої кислоти ($\Delta H_{\text{нейтр., HAc}}$) дорівнює сумі теплот дисоціації та нейтралізації:

$$\Delta H_{\text{нейтр., HAc}} = \Delta H_{\text{дис., HAc}} + \Delta H_{\text{нейтр.}} \quad (1.16)$$

Таким чином, якщо експериментально визначити тепловий ефект реакції нейтралізації сильної та слабкої кислот, то можна розрахувати теплоту дисоціації цієї слабкої кислоти:

$$\Delta H_{\text{дис., HAc}} = \Delta H_{\text{нейтр., HAc}} - \Delta H_{\text{нейтр., HCl}} \quad (1.17)$$

Визначення сталої калориметра електричним методом

Сталу калориметра також визначають за допомогою електричного нагрівача малої потужності із співвідношення:

$$K = \frac{Q}{\Delta T} ,$$

де Q – це кількість теплоти, яку одержує система від нагрівача, а стала калориметра K у цьому випадку – кількість теплоти, яку необхідно передати всій системі (реакційній системі та всім частинам калориметра) для нагрівання їх на один градус.

В свою чергу кількість тепла, яку нагрівач віддає системі, може бути знайдена за законом Джоуля:

$$Q = N \cdot \tau \quad \text{або} \quad Q = I \cdot U \cdot \tau ,$$

де N – потужність електричного нагрівача, Вт; I – сила струму в ланцюгу нагрівача, А; U – напруга, В; τ – час, за який протягом роботи нагрівача температура зросла на ΔT , с.

Такими чином **стала калориметра** може бути розрахована:

$$K = \frac{N \cdot \tau}{\Delta T} \quad \text{або} \quad K = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{\Delta T} \quad (1.8)$$

Якщо сталу калориметра визначають електричним методом з допомогою нагрівача, то значення K знаходять із співвідношення (1.8).

Стрибок температури ΔT за час τ також визначають експериментально, для чого послідовно виконуються такі операції.

1. Вмикають електронний калориметр. При цьому вмикаються табло секундоміра та температури.
2. Прогрівають прилад 10 хвилин.
3. До калориметричних стаканів 1 та 2 наливають по 300 мл води, поміщують їх у калориметр, закривають кришку калориметра та вмикають мішалку.
4. Після того, як ΔT для стаканів не буде перевищувати $0,1^\circ\text{C}$, вмикають секундомір "пуск", записують 5 значень ΔT через кожні 10 секунд за звуковим сигналом (*початковий період*).

5. На одинадцятому відліку часу вмикають нагрівач одного з стаканів. У результаті перебігу процесу нагрівання ΔT різко змінюється (*головний період*). Записують 10 відліків ΔT через кожні 10 секунд (всього 100 с.).
6. Вимикають нагрівач, фіксують ще 5 відліків ΔT , або до того часу, коли швидкість змінення ΔT не буде перевищувати $0,01\text{--}0,02^\circ\text{C}$ за відлік (*кінцевий період*).
7. Результати вимірювань заносять у таблицю і будують графік залежності T від часу і визначають зміну температури ΔT за час роботи електричного нагрівача в продовж τ секунд, як показано на рис. 1.8.

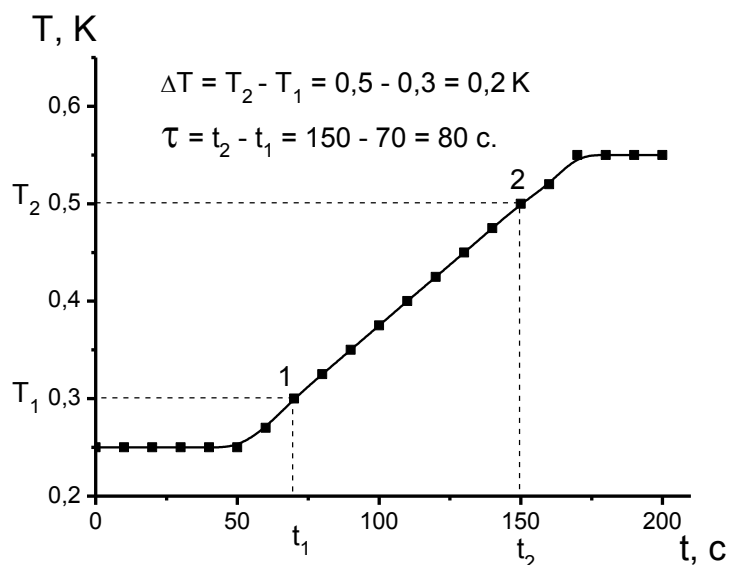


Рис. 1.8. Визначення сталої калориметра електричним методом

Приклад розрахунку сталої калориметра електричним методом

Будуємо графік температура-час при роботі нагрівача потужністю $N=3,5$ Вт протягом 120 секунд. На лінійній ділянці кривої відбираємо 2 точки, як це показано на рис. 1.8. Знаходимо зміну температури ΔT за час τ .

Розраховуємо сталу калориметра:

$$K = \frac{N \cdot \tau}{\Delta T} = \frac{3,6 \text{ Вт} \cdot 80 \text{ с}}{0,2 \text{ K}} = 1440 \frac{\text{Дж}}{\text{K}}.$$

Хід роботи

Методика проведення експерименту складається з трьох експериментальних та розрахункової частин.

1. Визначають сталу калориметра K електричним методом.

2. Експериментально визначають теплоту нейтралізації сильної кислоти. Для цього в калориметричний стакан заливають 300 мл $0,1 \text{ M NaOH}$, поміщають скляну ампулу з 5–10 мл 2 M HCl . Вмикають мішалку, фіксують 9–10 відліків початкового періоду. На наступному відліку розбивають ампулу, не припиняючи вимірювання температури протягом головного періоду та ще 10

відліків кінцевого періоду. Результати вимірювань заносять у таблицю 1.1, будують графік залежності T від t та визначають ΔT (рис. 1.9).

Результати калориметричного дослідження реакції нейтралізації HCl

$C_{HCl} = \underline{\hspace{1cm}}$ моль/л; $V = \underline{\hspace{1cm}}$ мл

Час, с	T , К
0	
10	
20	
...	

3. Експериментально визначають теплоту нейтралізації слабкої кислоти. Для цього в калориметричний стакан заливають 300 мл 0,1 М NaOH, поміщають скляну ампулу з 5–10 мл 2 М HAc. Вмикають мішалку, фіксують 9–10 відліків початкового періоду. На наступному відліку розбивають ампулу, не припиняючи вимірювання температури протягом головного періоду та ще 10 відліків кінцевого періоду. Результати вимірювань заносять у таблицю 1.1, будують графік залежності T від часу і визначають ΔT (рис. 1.10).

Результати калориметричного дослідження реакції нейтралізації HAc

$C_{HAc} = \underline{\hspace{1cm}}$ моль/л; $V = \underline{\hspace{1cm}}$ мл

Час, с	T , К
0	
10	
20	
...	

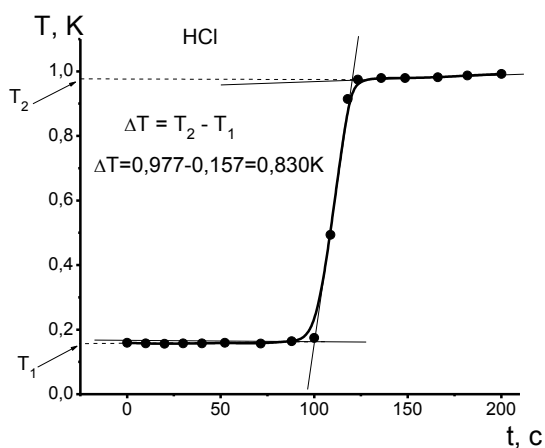


Рис. 1.9. Термохімічна крива реакції нейтралізації HCl з NaOH

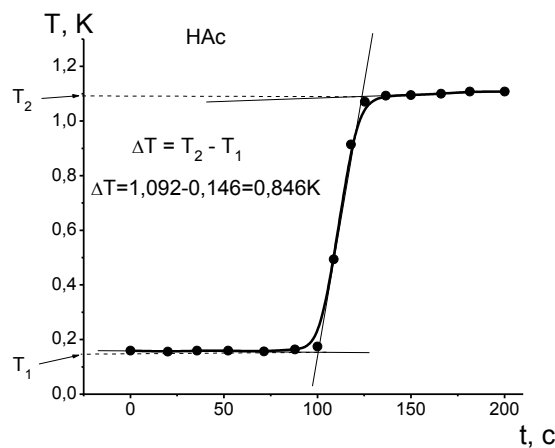


Рис. 1.10. Термохімічна крива реакції нейтралізації HAc з NaOH

4. Розраховують $\Delta H_{\text{нейтр. HCl}}$, $\Delta H_{\text{нейтр. HAc}}$ за співвідношенням:

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = -K \cdot \frac{\Delta T}{V \cdot C}$$

де K – стала калориметра; ΔT – стрибок температури; V – концентрація кислоти, моль/л; V – об'єм проби, мл.

5. Обчислюють $\Delta H_{\text{дис., HAc}}$ за співвідношенням:

$$\Delta H_{\text{дис., HAc}} = \Delta H_{\text{нейтр., HAc}} - \Delta H_{\text{нейтр., HCl}}$$

Контрольні запитання та задачі до лабораторної роботи № 2

1. В чому полягає суть калориметричного методу?
2. Що таке стала калориметра?
3. Які способи визначення сталої калориметра?
4. Що таке тепловий ефект?
5. Що таке теплота нейтралізації?
6. Чому відрізняється теплота нейтралізації слабкої та сильної кислоти чи лугу?

2. ХІМІЧНА РІВНОВАГА. РІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ

Лабораторна робота № 3

Визначення константи рівноваги реакції взаємодії залізо(III) хлориду з калій йодидом

Мета роботи – визначення константи рівноваги та теплового ефекту реакції взаємодії залізо(III) хлориду з калій йодидом.

Короткі теоретичні відомості з роботи

При перебігу хімічної реакції через деякий час встановлюється рівноважний стан (*хімічна рівновага*), який визначають дві ознаки:

- 1) склад системи є сталим у часі при незмінних зовнішніх умовах;
- 2) при зміні зовнішніх умов рівновага зміщується та повертається в вихідний стан у результаті набування зовнішніми параметрами попередніх значень.

В цьому стані швидкості прямої та зворотної реакцій дорівнюють одна одній.

Критерієм рівноваги (термодинамічна рівновага) в замкненій системі буде: $dG=0$ при сталих T, P або $dF=0$ при сталих T, V .

Зв'язок між рівноважними концентраціями або парціальними тисками вихідних речовин та продуктів реакції $aA + bB = dD + fF$ передається законом діючих мас:

$$K_P = \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b}; \quad K_C = \frac{C_D^d C_F^f}{C_A^a C_B^b}; \quad K_x = \frac{X_D^d X_F^f}{X_A^a X_B^b}; \quad K_n = \frac{n_D^d n_F^f}{n_A^a n_B^b}, \quad (2.1)$$

де K_p, K_c, K_n, K_x – константи рівноваги хімічної реакції; $\bar{P}_i, \bar{C}_i, \bar{x}_i, \bar{n}_i$ – рівноважний парціальний тиск, концентрація, мольна доля та число молей відповідно.

З огляду на це розмірність констант визначається таким чином: $[K_p] = \text{Па}^{\Delta n}$; $[K_n] = (\text{моль})^{\Delta n}$; $[K_c] = (\text{моль/м}^3)^{\Delta n}$ або $(\text{моль/л})^{\Delta n}$, Δn – різниця між сумою стехіометричних коефіцієнтів для газоподібних продуктів та сумою стехіометричних коефіцієнтів для газоподібних вихідних речовин.

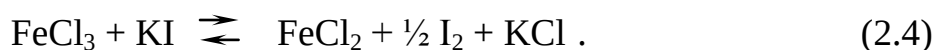
Залежність константи рівноваги від температури передається рівняннями ізобари та ізохори Вант Гоффа:

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad \left(\frac{d \ln K_c}{dT} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (2.2)$$

Якщо тепловий ефект є сталим в інтервалі температур, що досліджується, то рівняння ізобари трансформується до вигляду:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (2.3)$$

В лабораторній роботі розглядається реакція взаємодії залізо(III) хлориду з калій йодидом:



В іонному вигляді цю реакцію можна надати таким чином:



Константа рівноваги через рівноважні концентрації для цієї реакції розраховується за рівнянням:

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{I}_2]^{1/2}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{I}^-]} \quad (2.6)$$

де $[]$ – рівноважні концентрації учасників реакції.

Оскільки реакція перебігає в розчині, тобто в конденсованій фазі, $\Delta V \approx 0$, тож теплові ефекти при $P = \text{const}$ і $V = \text{const}$ практично однакові, тоді визначивши K_c для двох різних температур, можна скористатися (2.3) для розрахунку теплового ефекту при сталому тиску для реакції, що вивчається, за рівнянням:

$$\ln \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.7)$$

Хід роботи

1. В три мірні колби на 250 мл вносять по 100 мл 0,02 М розчину KI.
2. В колбу № 1 вливають 80 мл 0,02 М розчину FeCl₃ і доводять до мітки 0,1 М HCl, закривають пробкою, інтенсивно перемішують і **обов'язково фіксують час початку експерименту.**
3. В колбу № 2 вливають 90 мл 0,02 М розчину FeCl₃ і доводять до мітки 0,1 М HCl, закривають пробкою, інтенсивно перемішують і **обов'язково фіксують час початку експерименту.**
4. В колбу № 3 вливають 100 мл 0,02 М розчину FeCl₃ і доводять до мітки 0,1 М HCl, закривають пробкою, інтенсивно перемішують і **обов'язково фіксують час початку експерименту.**
5. Відбирають проби розчинів № 1–3 об'ємом 25 мл через 10 хвилин від початку експерименту. Потім через 30, 60, 80, 120 хвилин. **За час відбору проби вважають момент зливання розчину з піпетки в колбу для титрування.** Відразу після відбору проби йод, що виділився в результаті реакції, титрують 0,01 М розчином Na₂S₂O₃ за реакцією:



Титрування проводять до жовтуватого забарвлення розчину. Потім додають 10 крапель крохмалю й титрують до зникнення синього кольору. Вважається, що в розчинах встановилася рівновага, якщо об'єм натрій тіосульфату, що витрачається на титрування проб, починає відрізнятися від попереднього всього на 0,2–0,4 мл.

6. Експериментальні дані вносять в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Номер проби	Час від початку досліджу	Об'єм Na ₂ S ₂ O ₃ , витрачений на титрування проби		
		Колба № 1	Колба № 2	Колба № 3

Обробка результатів

1. Обчислення початкових концентрацій вихідних речовин C(Fe³⁺) та C(I⁻) після розведення у реакційній суміші проводять за формулою: C₁V₁=C₂V₂, де V₁ – загальний об'єм реакційної суміші, 250 мл; C₂ – концентрація вихідного розчину Fe³⁺ або I⁻, моль/л; V₂ – об'єм вихідного розчину FeCl₃ або KI, який взято для приготування реакційної суміші. Дані заносять у таблицю 2.2.

Таблиця 2.2

Реакційна суміш	Концентрація, моль/л					
	C(Fe ³⁺)	C(I ⁻)	[I ₂]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	[I ⁻]

- Рівноважну концентрацію йоду $[I_2]$ в моль/л, що виділився до даного моменту часу, обчислюють відповідно до реакції за рівнянням:

$$[I_2] = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{2 \cdot V_{\text{проби}}}$$
де $V(Na_2S_2O_3)$ – об'єм натрій тіосульфату, який витрачено на титрування йоду в даній пробі, мл; $C(Na_2S_2O_3)$ – концентрація титранту $Na_2S_2O_3$, моль/л; $V_{\text{проби}}$ – об'єм проби, взятої для титрування, мл.
- На основі одержаних результатів будують графік залежності $C(I_2)$ від часу.
- Визначають рівноважні концентрації $[Fe^{2+}]$. В результаті реакції іонів Fe^{2+} утворюється в два рази більше, ніж йоду, тож $[Fe^{2+}] = 2 [I_2]$.
- Рівноважну концентрацію іонів заліза (III) Fe^{3+} , $[Fe^{3+}]$, обчислюють як різницю між початковою концентрацією і рівноважною концентрацією іонів Fe^{2+} , які утворилися при відновленні Fe^{3+} , тож: $[Fe^{3+}] = C(Fe^{3+}) - [Fe^{2+}]$. Аналогічно визначають концентрацію йодид-іонів $[I^-] = C(I^-) - [Fe^{2+}]$. Дані заносять у таблицю.
- Константу рівноваги, K_c , для кожного розчину розраховують за рівнянням (2.6). Обчислюють середнє значення K_c для двох-трьох досліджуваних розчинів.
- Досліди при підвищеній температурі проводять в тій же послідовності, як вказано вище, термостатуючи досліджувані розчини в термостаті.
- Обчислюють K_c при температурі 35–40°C й тепловий ефект реакції за рівнянням ізобари Вант-Гоффа для двох температур за рівнянням (2.7).

Контрольні запитання та задачі до лабораторної роботи № 3

- Як залежить константа рівноваги для сталої температури від початкових концентрацій KI і/або $FeCl_3$?
- Яким чином можна зрушити рівновагу досліджуваної реакції?
- Як впливає температура на рівновагу даної реакції?
- Чи впливає тиск на рівноважну концентрацію йодид-іонів? Обґрунтуйте свою відповідь.
- Екзо- чи ендотермічна реакція взаємодії $FeCl_3$ та KI ? Поясніть свою відповідь.
- Напишіть вираз K_p , K_n для реакції взаємодії $FeCl_3$ та KI .
- Як пов'язані величини K_c , K_p і K_n з термодинамічною константою реакції K^0 ?
- Які фактори впливають на константу рівноваги?
- Які з констант (K_c , K_p , K_n , K_x , K^0) залежать від загального тиску?
- Напишіть рівняння ізобари Вант-Гоффа в диференційному вигляді.
- Напишіть рівняння ізобари Вант-Гоффа в інтегральному вигляді.

Лабораторна робота № 4

Визначення теплоти дисоціації слабого електроліту

Мета роботи – визначити за даними кондуктометричних вимірювань константу рівноваги та тепловий ефект реакції дисоціації слабого електроліту.

Короткі теоретичні відомості з роботи

Для слабких електролітів, котрі дисоціюють за схемою



константа рівноваги (константа електролітичної дисоціації)

$$K_d = \frac{[A^{n+}] \cdot [B^{n-}]}{[AB]}, \quad (2.9)$$

або якщо замість рівноважні концентрації виразити через ступінь дисоціації (α) та вихідну концентрацію електроліту C , тоді отримуємо законом розведення Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}, \quad (2.10)$$

Для слабких електролітів ступінь дисоціації можна розрахувати за співвідношенням

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}, \quad (2.11)$$

де λ – еквівалентна електрична провідність, а саме електропровідність об'єму електроліту, котрий містить 1 моль-екв розчиненої речовини, між двома паралельними електродами, які розташовані на відстані 1 м один від одного; λ^0 – еквівалентна електрична провідність при нескінченному розбавленні (гранична електропровідність).

Згідно з законом незалежного руху Кольрауша

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (2.12)$$

де λ_+^0 та λ_-^0 – іонні еквівалентні електропровідності при нескінченному розбавленні.

Величини λ_+^0 та λ_-^0 не залежать від природи та заряду інших іонів, котрі присутні в розчині, і залишаються незмінними при сталій температурі.

Еквівалентну електропровідність розраховують за формулою:

$$\lambda = \frac{\chi}{C \cdot 1000}, \quad (2.14)$$

де χ – питома електропровідність, $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ – електропровідність об'єму розчину між двома паралельними електродами площею 1 м^2 на відстані 1 м ; C – концентрація електроліту, моль/л.

Для визначення питомої електропровідності (χ) розчину, необхідно виміряти його електричний опір R , котрий пов'язаний з питомою електропровідністю співвідношенням:

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S}; \quad R = \frac{K}{\chi}; \quad \chi = \frac{K}{R}, \quad (2.15)$$

де l – відстань між електродами, а S – площа поперечного перерізу шару електроліту між електродами, а їх відношення l/S – стала комірки K .

Для визначення теплового ефекту хімічної реакції ΔH необхідна залежність константи рівноваги від температури, яку обробляють, користуючись рівнянням ізобари (ізохори) Вант-Гоффа. Якщо тепловий ефект реакції є сталим у даному інтервалі температур, то рівняння Вант-Гоффа трансформується у:

$$\ln K_{\text{д}} = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{дис.}}}{R} \cdot \frac{1}{T},$$

тобто залежність $\ln K_{\text{д}} = f(1/T)$ є прямою з кутовим коефіцієнтом, який складає величину $\frac{\Delta H}{R}$.

Якщо відомі лише дві константи рівноваги при двох температурах, то рівняння ізобари (ізохори) Вант-Гоффа перетворюється в:

$$\ln \frac{K_{\text{д},2}}{K_{\text{д},1}} = \frac{\Delta H_{\text{дис.}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Кондуктометричні вимірювання

Експеримент з визначення електропровідності розчинів слабких електролітів складається з двох частин:

- 1) калібрування комірки (визначення сталої комірки) шляхом вимірювання опору розчину, питома електропровідність якого відома;
- 2) вимірювання опору досліджуваного розчину слабого електроліту.

Питому електропровідність можна розрахувати, якщо виміряти опір розчину електроліту в спеціальній посудині (комірці) між двома платиновими електродами.

1. *Калібрування комірки.* При калібруванні комірки визначають її сталу. Стала комірки залежить від конструкції комірки, площі електродів, їх взаємного розташування, тощо. Для визначення сталої K використовують $0,02 \text{ н. розчин KCl}$. Комірку для вимірювання електропровідності ретельно промивають, ополіскуючи її не менше як три рази бідистилятом, а потім трьома порціями досліджуваного розчину. Після цього в комірку наливають 25 (або 50)

мл 0,02 н. KCl, термостатують його, а потім вимірюють загальний опір розчину. За його значенням та питомою електропровідністю розчину калій хлориду (таблиця 2.3) обчислюють згідно з (2.15) сталу комірки:

$$K = \chi_{KCl} \cdot R_{KCl}.$$

Таблиця 2.3

Питома електропровідність розчинів калій хлориду

t, °C	Питома електропровідність χ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ , розчинів KCl з концентрацією, моль/л			
	0,01	0,02	0,1	1,0
0	0,0775	0,1521	0,715	6,541
5	0,0896	0,1752	0,822	7,414
10	0,1020	0,1994	0,933	8,319
15	0,1147	0,2243	1,048	9,252
20	0,1278	0,2501	1,167	10,207
25	0,1413	0,2765	1,288	11,180
30	0,1552	0,3036	1,412	—

Для вимірювання опору розчинів електролітів, на відміну від провідників 1-го роду, користуються змінним струмом звукової частоти, оскільки сталий струм спричинює електроліз розчину та поляризацію електродів. Вимірювання опору проводять за допомогою містка змінного струму (рис. 2.1). Змінюючи величину градуйованого змінного опору R_m , домагаються такого положення, щоб струм у колі нуль-приладу дорівнював нулю. Це відбувається при рівності потенціалів у точках А та В, коли виконується умова $R_m \cdot R_1 = R_x \cdot R_2$. Оскільки $R_1 = R_2$, величина R_m дорівнює невідомому опору R_x .

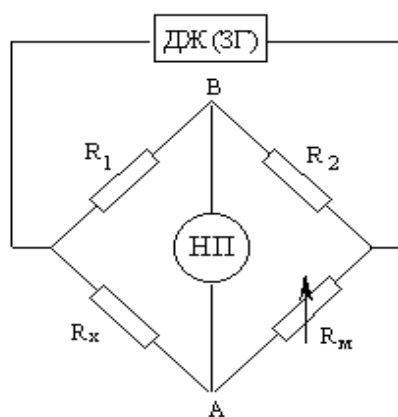


Рис. 2.1. Схема для кондуктометричних вимірювань: ДЖ(ЗГ) – джерело живлення (звуковий генератор); НП – нуль-прилад; R_m – градуйований змінний опір; R_x – опір, який вимірюють

У цій лабораторній роботі для вимірювання опору застосовується реохордний міст Р-38, в якості джерела змінного струму використовується звуковий генератор ЗГ-33. При живленні струмом звукової частоти чутливим нуль-приладом може служити гальванометр змінного струму, індикатор нуля

або осцилограф. При відсутності балансу на екрані осцилографа з'являється синусоїда, котра при рівновазі стягується в пряму лінію.

2. *Вимірювання опору досліджуваного розчину слабого електроліту.* Для визначення опору користуються такою ж апаратурою та методикою вимірювання, що й для визначення сталої комірки.

Хід роботи

1. Викладач задає концентрацію та природу слабого електроліту, константу та теплоту дисоціації якого студент має визначити.
2. Визначити концентрацію електроліту шляхом титрування.
3. Зібрати схему для вимірювання опору розчинів (див. рис. 3.1).
4. Залити в комірку 25 мл 0,02 н. розчину KCl, виміряти його опір та розрахувати сталу комірки (див. розділ лабораторної роботи *Калібрування комірки*).
5. Вилити розчин калій хлориду, вимити комірку дистильованою водою, а потім досліджуваним розчином.
5. Послідовно виміряти опір розчину слабого електроліту при двох фіксованих температурах за вказівкою викладача, наприклад, 20 та 30°C.
6. Обчислити питому та еквівалентну електропровідності, іонні електропровідності при нескінченному розведенні та граничну електропровідність, ступінь та константу дисоціації слабого електроліту при обраних температурах за схемою:

$$R_1 \rightarrow \chi_1 \rightarrow \lambda_1 \rightarrow \alpha_1 \rightarrow K_{д,1}$$

$$R_2 \rightarrow \chi_2 \rightarrow \lambda_2 \rightarrow \alpha_2 \rightarrow K_{д,2}$$
7. Результати розрахунків занести до таблиці 2.4.
8. Обчислити теплоту дисоціації за рівнянням ізобари Вант Гоффа для двох температур.

Таблиця 2.4

Результати кондуктометричних вимірювань

Електроліт _____.

t°C	T, K	R, Ом	$\chi, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\lambda, \frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}}$	$\lambda_{0+}, \frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}}$	$\lambda_{0-}, \frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}}$	α	K_d

Контрольні запитання та задачі до лабораторної роботи № 4

1. Екзо- чи ендотермічна реакція дисоціації слабого електроліту?
2. Чи можна при вимірюванні електропровідності користуватися сталим струмом або струмом змінним струмом низької частоти?
3. Чому при вимірюванні електропровідності слід користуватися дистильованою водою?
4. Для чого вводять сталу комірку? Який фізичний зміст має ця величина? Як її визначити?

5. Чи має значення об'єм розчину, який взяли для вимірювання електропровідності? Що буде відбуватися, якщо електроди не повністю занурені в розчин?
6. Що називають питомою, молярною та еквівалентною електропровідністю розчинів?
7. Як впливає підвищення температури на рН розчину оцтової кислоти? Обґрунтуйте свою відповідь.
8. Як впливають на ступінь дисоціації оцтової кислоти: а) зниження температури; б) підвищення тиску; в) розбавлення розчину? Обґрунтуйте свою відповідь.

3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

Лабораторна робота № 5

Визначення теплоти пароутворення рідини

Мета роботи – визначити молярну і питому теплоту пароутворення рідини та зміну ентропії при випаровуванні 1 моль речовини.

Короткі теоретичні відомості з роботи

Як відомо, речовина може перебувати у трьох агрегатних станах: твердому, рідкому та газоподібному. При певній температурі речовина переходить з одного в інше фазове становище. Такий процес називається фазовим перетворенням. Виділяють наступні фазові перетворення:

Твердий стан $\rightarrow$ рідина, $\Delta H > 0$ (плавлення)	Рідина $\rightarrow$ твердий стан, $\Delta H < 0$ (кристалізація)
Рідина $\rightarrow$ газ (пара), $\Delta H > 0$ (випаровування, кипіння)	Газ (пара) $\rightarrow$ рідина, $\Delta H < 0$ (конденсація)
Твердий $\rightarrow$ газ (пара), $\Delta H > 0$ (сублімація, возгонка)	Газ (пара) $\rightarrow$ твердий, $\Delta H < 0$ (десублімація)
Твердий- $\alpha \leftrightarrow$ твердий- β (поліморфні перетворення)	

Процеси плавлення, випаровування, сублімації перебігають з поглинанням тепла та є ендотермічними, а процеси кристалізації, конденсації та десублімації супроводжуються виділенням тепла та є екзотермічними.

Процес фазового перетворення може перебігати як у рівноважних, так і у нерівноважних умовах. Якщо, наприклад, вода випаровується із незачиненої склянки, то такий процес фазового перетворення буде перебігати у нерівноважних умовах, доки не зникне остання крапля води. Якщо склянка буде зачиненою, то у системі через певний час встановиться рівновага, яка, доречі, буде характеризуватися тиском насиченої пари рідини ($P_{0,1}$).

Треба відзначити, що **температура фазового перетворення залежить від зовнішнього тиску**.

Графічна залежність температури фазових перетворень від тиску для індивідуальної речовини носить назву «діаграми стану однокомпонентної системи». Для більшості речовин вигляд діаграми стану носить характер, який наведено на рисунку 3.1. Лінія АО – це залежність температури плавлення від тиску; лінія СО – це лінія возгонки, або залежність температури сублімації від тиску, або залежність тиску насиченої пари речовини над її твердою поверхнею від температури; лінія ОВ – це лінія кипіння (випаровування), або залежність температури кипіння від тиску, або залежність тиску насиченої пари рідини від температури.

Для невеликої кількості речовин (H_2O , Na , Pb , Bi та ін.) діаграма стану така, як наведено на рис. 3.2. Різниця в характері залежності температури плавлення від зовнішнього тиску (лінія AO). Для таких речовин молярний об'єм у твердому стані більший за молярний об'єм у рідкому стані ($V_{M, Kp.} > V_{M, Pld.}$) та $\Delta V_M = V_{M, Pld.} - V_{M, Kp.} < 0$. Тому при підвищенні загального тиску зменшується температура кристалізації таких речовин.

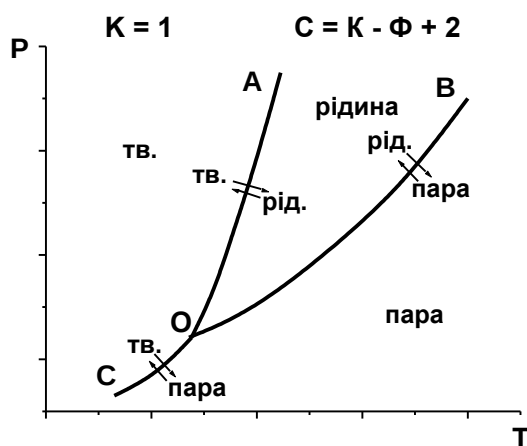


Рис. 3.1

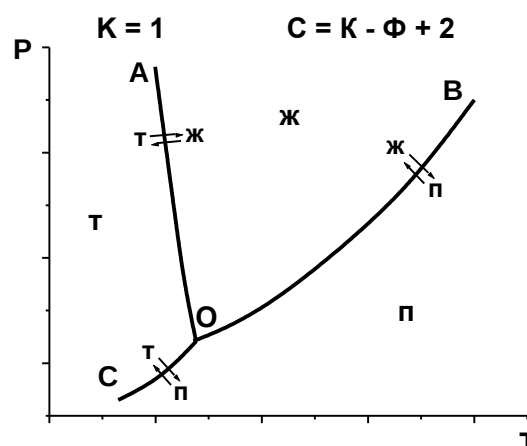


Рис. 3.2

Залежність температури фазового переходу від тиску, а також залежність тиску насиченої пари від температури виражається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V_M}, \quad (3.1)$$

де ΔH – теплота фазового перетворення, котра не залежить від тиску, а залежить від природи речовини й виду фазового переходу; T – температура фазового перетворення;

ΔV_M – зміна молярного об'єму системи в процесі фазового перетворення; $\frac{dP}{dT}$ – похідна, що чисельно дорівнює кутовому коефіцієнту дотичної, яка проведена в даній точці залежності $P = f(T)$ (рис. 3.3).

Знак похідної вказує на характер залежності температури фазового переходу від тиску (тиску насиченої пари від температури). Якщо $\frac{dP}{dT} > 0$, то зі збільшенням тиску температура фазового переходу зростає, а також росте й тиск насиченої пари з ростом температури (рис. 3.1 лінії OA , OB , OC). Якщо $\frac{dP}{dT} < 0$, то зі збільшенням тиску температура фазового переходу зменшується (рис. 3.2, лінія OA).

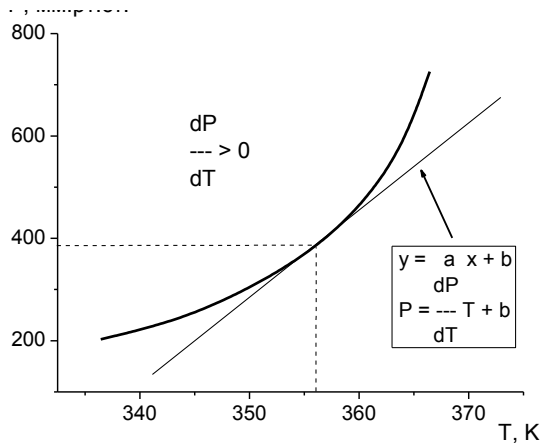


Рис. 3.3. Залежність тиску насиченої пари рідини від температури або температури її кипіння від зовнішнього тиску

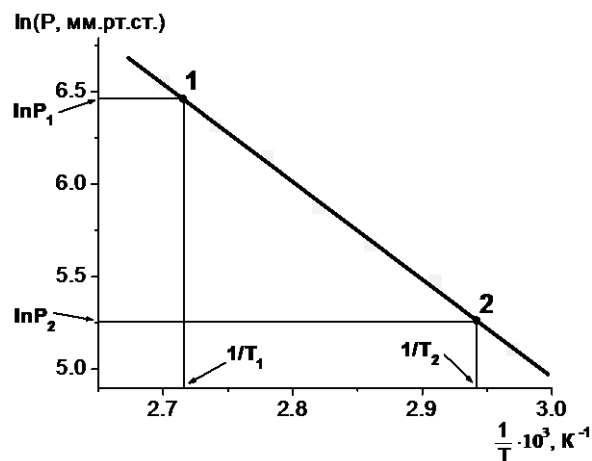


Рис. 3.4. Залежність тиску насиченої пари від температури в лінійних координатах рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Умови кипіння рідини – рідина починає кипіти коли тиск її насиченої пари становиться рівним зовнішньому тиску.

Для процесів пароутворення – конденсації й сублімації – десублімації $\Delta V_M = V_{M, \text{Газ.}} - V_{M, \text{Рід. (Кр.)}} \approx V_{M, \text{Газ.}}$, тому що $V_{M, \text{Газ.}} \gg V_{M, \text{Рід. (Кр.)}}$. Для ідеального газу або пари згідно з рівнянням Менделєєва-Клапейрона $V_M = \frac{R \cdot T}{P}$. Тоді, рівняння Клапейрона-Клаузіуса для процесів кипіння та сублімації можна записати в наступному вигляді:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \quad (3.2)$$

Однак, для практичного застосування це рівняння інтегрують. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса для двох температур для процесів кипіння та сублімації:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \quad (3.3)$$

Рівняння може бути використане для наближеного розрахунку теплоти фазового перетворення за значеннями температури фазового переходу при двох тисках.

Якщо рівняння (3.2) проінтегрувати невизначеним інтегралом, то одержуємо інтегральне рівняння Клапейрона-Клаузіуса у лінійному вигляді:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (3.4)$$

Наведеним рівнянням користуються при визначенні теплоти фазових переходів графічним методом. Для цього експериментальні дані залежності температури, наприклад, кипіння від тиску надають у графічному виді в так званих лінійних координатах. Якщо порівняти рівняння прямої лінії $y = ax + b$ з

рівнянням (3.4), то зрозуміло що необхідно надавати експериментальні дані для одержання лінійної залежності в координатах: $\ln P - \frac{1}{T}$ (рис. 3.4), а кутовому коефіцієнту a (похідній $\frac{d \ln P}{d 1/T}$) буде відповідати значення $(-\Delta H_{\text{вип}}/R)$.

Молярну теплоту паротворення рідини знаходять шляхом математичної обробки експериментальної залежності температури кипіння досліджуваної рідини від тиску.

Хід роботи

1. У склянку набираємо 40–50 см³ досліджуваної рідини (вода) та отвір замикаємо пробкою з термометром, обгорнутим шаром вати.
2. Знайомимось з установкою (див. рис. 3.5) та роботою триходового крана.
3. Перед початком експерименту необхідно провести попередню перевірку установки на герметичність. Для цього за допомогою насоса Камовського необхідно понизити тиск в системі до 200-300 мм рт. ст., та перекрити триходовий кран. Якщо впродовж 5-10 хв тиск не буде зростати, то система є герметичною.
4. Вмикаємо нагрівач та чекаємо поки рідина закипить.
5. Як тільки температура кипіння перестала змінюватись, заносимо її значення та показники манометра H_1 і H_2 до таблиці 3.1.
6. Тимчасово з'єднуючи систему з атмосферою за допомогою триходового крана підвищуємо тиск на 50–70 мм рт. ст. Очікуємо встановлення термічної рівноваги (температура повинна залишатися постійною впродовж 3-5 хв) та заносимо дані до таблиці.
7. Повторюємо п.6 і заносимо нові дані до таблиці 3.1:

Таблиця 3.1

№	t, °C	T, K	1/T, K ⁻¹	H ₁ , мм	H ₂ , мм	P, мм рт. ст.	ln(P, мм рт. ст.)

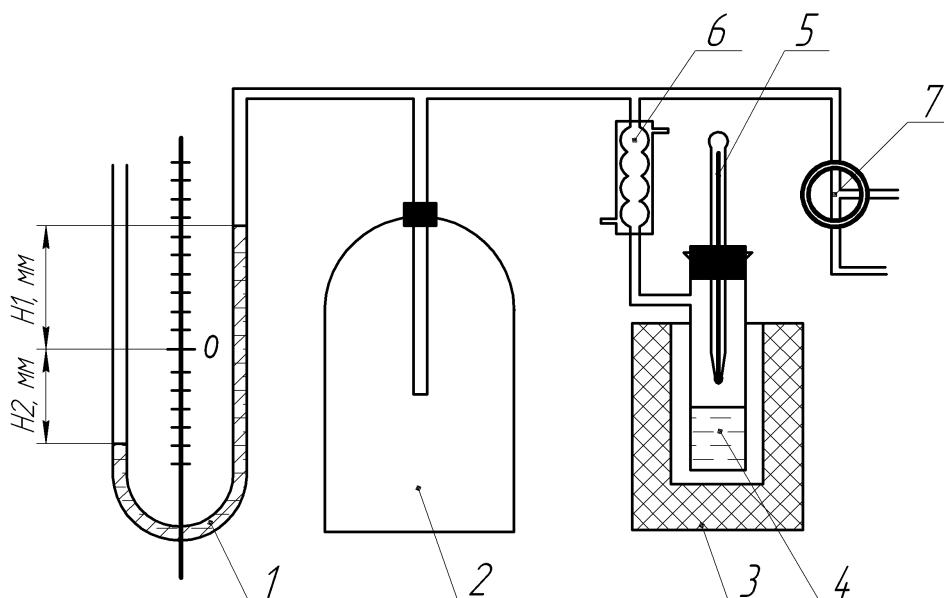


Рис. 3.5. Схема установки для визначення теплоти паротворення рідини:

1 – ртутний манометр; 2 – компенсаційна ємність (для підтримання сталого тиску під час кипіння); 3 – електричний нагрівач; 4 – склянка з досліджуваною рідиною; 5 – термометр; 6 – зворотній холодильник; 7 – триходовий кран

Тиск у системі за допомогою ртутного манометра розраховується з урахуванням атмосферного тиску за співвідношенням: $P = P_{\text{атм}} - (H_1 + H_2)$.

При розрахунку значень $1/T$ необхідно враховувати правила для точності розрахунку й округлення значень. Оскільки значення T містять три значущі цифри, то значення $1/T$ також повинне містити три значущі цифри (див. МВ № 1321):

P, мм рт. ст.	t, °C	T, K	1/T, K ⁻¹	ln(P, мм рт. ст.)
700	97	370	0,00270	6,551

Подальша обробка експериментальних даних може бути проведена як з використанням чисельних методів (метод найменших квадратів), так і графічним чином. (Приклад оформлення цієї роботи наведено у Додатку).

При графічному способі значення **lnP** та **1/T** наносяться на графік у вигляді добре помітних точок. Необхідно відзначити, що експериментальні дані завжди містять систематичні й(або) випадкові помилки та їхня обробка полягає в чисельній (МНК) або графічній апроксимації.

Графічна апроксимація (у цьому випадку лінеаризація) зводиться до того, що через нанесені точки проводиться пряма лінія, таким чином, щоб "вага" експериментальних точок, які не попадають на пряму, з одного боку була урівноважена "вагою" точок з іншого боку прямої.

Потім графічним шляхом визначається кутовий коефіцієнт побудованої прямої (похідну $\frac{d \ln P}{d 1/T}$). Для цього **на прямій** обираємо **дві точки**; із цих точок проводимо проекції на осі, і знаходимо координати обраних точок (рис. 3.4). Знаходимо похідну таким чином:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} . \quad (3.6)$$

В свою чергу похідна дорівнює

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta H}{R} . \quad (3.7)$$

Звідки обчислюємо значення молярної теплоти пароутворення води:

$$\Delta H = -R \cdot \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} . \quad (3.8)$$

Розраховуємо питому теплоту пароутворення води та зміну ентропії:

$$\Delta H_{\text{пит}} = \frac{\Delta H}{M} , \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} . \quad (3.9)$$

Контрольні запитання та задачі до лабораторної роботи № 5

1. Які повинні виконуватись умови для кипіння рідини?
2. Як залежить температура кипіння рідини від зовнішнього тиску?
3. Чим відрізняється процес кипіння від випаровування?
4. Як змінюється ентропія при довільних кристалізації, конденсації або десублімації в ізольованій системі?
5. Як змінюється ентропія при довільних плавленні, випаровуванні або сублімації в ізольованій системі?
6. Яким є процес паротворення – ендотермічним або екзотермічним?

Лабораторна робота № 6

Кріоскопія

Мета роботи – визначити відносну молекулярну масу розчиненої речовини кріоскопічним методом (за температурами кристалізації розчинника та розчину).

Короткі теоретичні відомості з роботи

Кріоскопічний метод застосовується до сильно розбавлених розчинів **неізоморфних** систем. При кристалізації такого розчину спочатку випадають кристали чистого розчинника, розчин стає більш концентрованим, а температура кристалізації більш низькою. Отже при вимірюванні температури замерзання такого розчину слід визначати температуру початку кристалізації. Іноді рідина може переохолодитись і фактично кристалізація почнеться при

більш низькій температурі, що призведе до помилки. Тому, для більш точного визначення температури початку кристалізації, не можна допускати сильного переохолодження розчину. Кріоскопічний метод визначення молярної маси невідомої речовини заснований на явищі **кріоскопічного ефекту**.

Кріоскопічний ефект – це явище зниження температури кристалізації розчину в порівнянні з температурою кристалізації чистого розчинника.

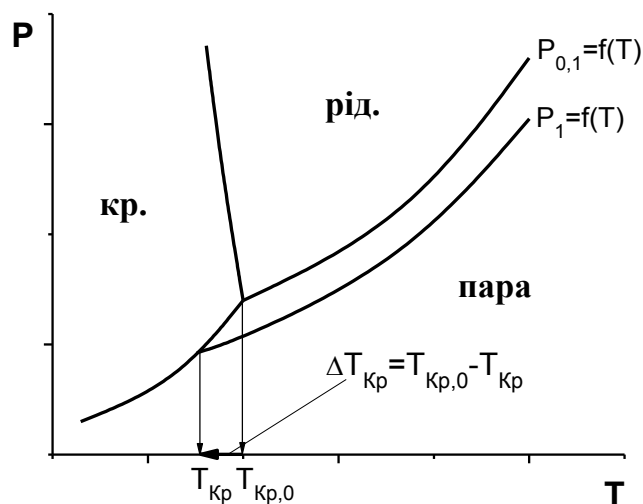


Рис. 3.6 Кріоскопічний ефект та обчислення його величини

Для вивчення зниження температури кристалізації (замерзання) розчину застосовують кріостат (рис. 3.6). Кріостат являє собою металеву баню або стакан з товстими стінками, які заповнені охолоджуючою сумішшю (льодом з сіллю), всередині котрої встановлені мішалка та термометр.

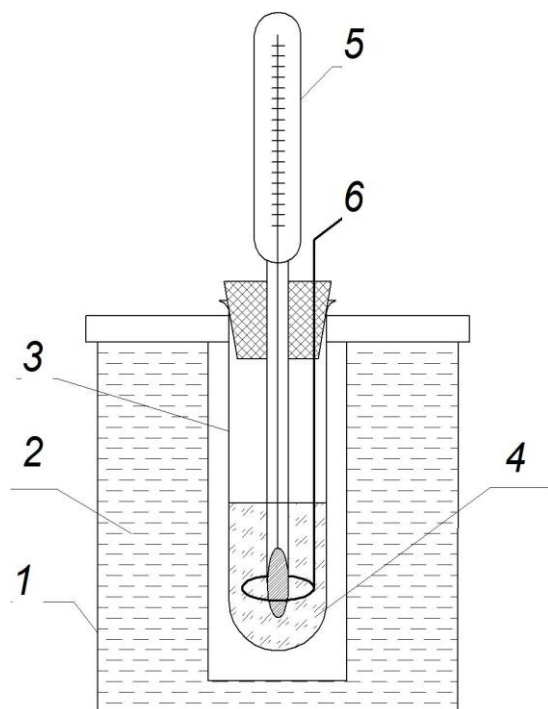


Рис. 3.6. Схема кріостата:

- 1 – корпус;
- 2 – суміш води з льодом;
- 3 – скляна пробірка;
- 4 – розчин або розчинник;
- 5 – термометр Бекмана;
- 6 – мішалка

Хід роботи

1. На суху скляну пробірку 4 надівають гумове кільце з дротяною петлею й зважують на технічних терезах з точністю до 0,1 г.

2. За допомогою циліндра або бюретки відміряють таку кількість розчинника, щоб у пробірці вона могла покрити весь резервуар зі ртуттю термометра Бекмана (наприклад, 30 мл бензолу), заливають її у зважену пробірку, закривають допоміжним корком для запобігання випаровуванню бензолу та повторно зважують. Маса бензолу, взята для досліду, визначається за різницею мас пробірки з бензолом та пустої пробірки.

3. Зважують на аналітичних терезах 0,3–0,4 г речовини (за вказівкою викладача), молярну масу котрої слід визначити.

4. Кріостат заповнюють охолоджуючою сумішшю, температура якої на 4–5°C нижче, ніж температура кристалізації бензолу.

5. Скляну пробірку поміщують у кріостат і, безперервно перемішуючи, охолоджують бензол до початку кристалізації, якому відповідає припинення падіння температури, оскільки при кристалізації виділяється тепло, що компенсує відведення тепла охолоджуючою сумішшю. Температура кристалізації, яку визначають таким чином, називається «орієнтовною».

6. Скляну пробірку виймають з кріостата та, нагріваючи її рукою, розчиняють кристали бензолу. Потім її знову вставляють у металеву пробірку, яка залишена в охолоджуючій суміші, й, не перемішуючи бензол, переохолоджують його на 0,2°C нижче, ніж «орієнтовна» температура кристалізації. Переохолоджений бензол інтенсивно перемішують, що призведе до кристалізації у всьому об'ємі рідини. При цьому температура бензолу різко підвищиться за рахунок теплоти кристалізації. При температурі кристалізації рівень ртутного стовпчика залишається сталим тривалий час. Ця температура, визначена з точністю до 0,005°C, є «точною» температурою кристалізації бензолу. Її визначення слід повторити ще двічі. Для розрахунку відносної молекулярної маси беруть середній з результатів трьох дослідів.

7. Наважку досліджуваної речовини всипають у пробірку з бензолом, котрий перемішують до її повного розчинення. «Орієнтовну» та «точну» температури кристалізації розчину визначають таким же чином, що й для чистого бензолу (див. п. 6).

8. Зниження температури замерзання розчину ΔT_3 обчислюють, як різницю між «точними» температурами кристалізації бензолу та розчину.

9. Відносну молекулярну масу розчиненої речовини M_2 розраховують за формулою:

$$M_2 = \frac{K \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_3}$$

де K – кріоскопічна стала; g_1 – маса розчинника; g_2 – маса розчиненої речовини.

Результати вимірювань та розрахунків занести до таблиці 3.2.

Розчинник _____. Розчинена речовина _____.

Маса пустої пробірки _____.

Маса пробірки з розчинником _____.

Маса розчинника g_1 _____.

Маса бюкса _____.

Маса бюкса з розчиненою речовиною _____.

Маса розчиненої речовини g_2 _____.

	Температура кристалізації			ΔT_3 , К	Молекулярна маса розчиненої речовини		Віднос- на похибка
	орієнтовна	точна	середня		визна- чена	істинна	
Розчинник							
Розчин							

Контрольні запитання та задачі до лабораторної роботи № 6

1. Який ефект називається кріоскопічним та ебуліоскопічним?
2. Які властивості розчинів називаються колігативними?
3. Які існують методи визначення молекулярних мас неелектролітів?
4. Як обирають розчинник для кріоскопічного методу визначення молекулярних мас?
5. Яка будова термометра Бекмана?
6. Кріоскопічні сталі азобензолу, нафталіну, бензолу та камфори складають 8,35; 6,899; 5,07 та 40,0 відповідно. Якому з цих розчинників слід віддати перевагу для найбільш точного визначення молекулярної маси розчиненої речовини та чому?
7. Чи залежить кріоскопічна стала від природи розчиненої речовини?

Лабораторна робота № 7

Вивчення взаємної розчинності в двокомпонентній системі

Мета роботи – побудувати діаграму взаємної розчинності та визначити критичну температуру розчинення системи фенол – вода.

Багато рідин мають обмежену взаємну розчинність і в деякому інтервалі температур утворюють два рідких шари (дві фази). Така розчинність спостерігається в системах зі значним відхиленням від ідеальності. Вплив температури на неї в різних системах різний. В одних системах з ростом температури взаємна розчинність збільшується, а склади двох рівноважних рідин зближуються. При деякій температурі – критичній температурі розчинення – склади обох рівноважних рідких фаз є однаковими та досягається

повна гомогенність системи. Системи, які складають дві обмежено розчинні рідини, взаємна розчинність котрих зростає з підвищенням температури, називаються системами з *верхньою критичною температурою (ВКТ)*, наприклад, анілін–вода. Системи, в яких взаємна розчинність збільшується зі зменшенням температури, називаються системами з *нижньою критичною температурою (НКТ)*, наприклад, вода–триетиламін, та системи, які мають одночасно *ВКТ* і *НКТ*, наприклад, нікотин-вода.

Залежність взаємної розчинності рідин від температури при сталому тиску надають у координатах температура – склад.

Хід роботи

1. Запаяні пробірки з сумішами, котрі містять 10, 20, 30, 40, 60 та 70% фенолу та рідини невідомого складу (завдання № 1 та № 2), декілька разів перегортають для утворення емульсії і встановлюють їх у водяну баню (термостійкий стакан з термометром, заповнений водою). Висота рівня води у стакані має бути такою, щоб пробірки були майже повністю занурені у воду.
2. Нагрівають водяну баню з пробірками на електроплитці та записують температури, при яких відбулося взаємне розчинення – вміст пробірки стає прозорим (температуру ліквідації) до таблиці 3.3. Під час нагрівання слідкують, щоб рідина у пробірках була рівномірно каламутною та через невеликі проміжки часу перегортають пробірки до утворення емульсії.
3. Коли в усіх сумішах відбулося розчинення, тобто рідина в усіх ампулах стала прозорою, водяну баню знімають з плитки та повільно охолоджують її, поступово замінюючи гарячу воду на холодну. Записують склад суміші та температуру, при якій рідина стає каламутною, тобто відбулося розшарування. Ампулу з розшарованою рідиною видаляють з водяної бані.
4. Середню температуру фазового переходу визначають, як середньоарифметичне між температурою розчинення при нагріванні та розшарування при охолодженні.

Таблиця 3.3

Склад рідини в пробірці, % фенолу	Температура ліквідації, °C (T↑)	Температура розшарування, °C (T↓)	Середня температура фазового перетворення, °C
10			
20			
30			
40			
60			
70			
№1			
№2			

5. Будують діаграму взаємної розчинності в координатах температура фазового переходу – склад суміші (% фенолу) та визначають критичну температуру розчинення (ВКТ).
6. За допомогою діаграми та температур ліквідації для завдань № 1 та № 2 визначають їх склад. Для цього на побудовану діаграму взаємної розчинності наноситься середня температура ліквідації, наприклад, для пробірки № 1. Таку температуру ліквідації може мати система складу x_1 та x_2 . Якщо у вихідній пробірці візуально кількість безбарвного шару була більша за кількість забарвленого шару, то робимо висновок, що пробірка має склад x_1 , та навпаки (рис. 3.7).

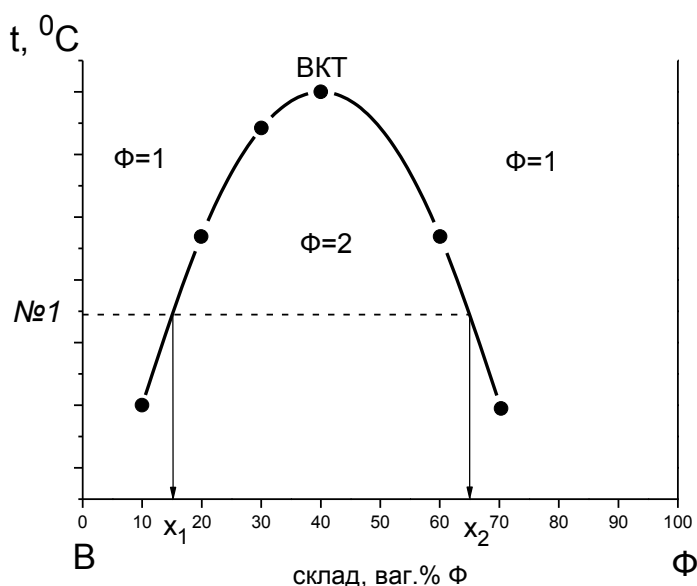


Рис. 3.7. Діаграма взаємної розчинності двох обмежено розчинних рідин (*діаграма ліквідації*)

Контрольні запитання до лабораторної роботи № 7

1. Які можливі типи бінарних рідких систем з обмеженою розчинністю? Наведіть приклади.
2. В чому полягає правило прямої лінії Алексєєва та його практичне значення?
3. Що називається нодами та конодами?
4. Скільки ступенів свободи мають системи з обмеженою розчинністю, якщо фігуративна точка розташована на полі діаграми, на кривій та при критичній температурі розчинення?

Лабораторна робота № 8

Термічний аналіз

Мета роботи – одержати криві охолодження для нафталіну, дифеніламіну та їх сплавів відомого складу й побудувати діаграму плавкості системи нафталін-дифеніламін.

Вивчення багатокомпонентних систем, які утворюють декілька фаз, проводять за допомогою фізико-хімічного аналізу, основу котрого складає вивчення функціональної залежності між фізичними властивостями (електричними, механічними, оптичними та ін.) хімічної рівноважної системи та факторами, що визначають рівновагу. Дослідні залежності зображують у вигляді діаграм стану склад – властивість. Для двокомпонентних систем склад відкладають звичайно на осі абсцис, а властивості – на осі ординат.

Одним з найбільш розповсюджених видів фізико-хімічного аналізу є термічний аналіз, котрий являє собою сукупність експериментальних методів визначення температури, при якій у рівноважній системі змінюється число фаз.

На рис. 3.7 наведено спосіб побудови діаграми стану (діаграми плавкості). На рис. 3.7а наведені криві охолодження (залежності температура – час), за якими побудована діаграма плавкості (рис. 3.7б) двокомпонентної системи з безмежною розчинністю компонентів у рідкому і взаємною нерозчинністю у твердому станах (системи двох неізоморфних речовин).

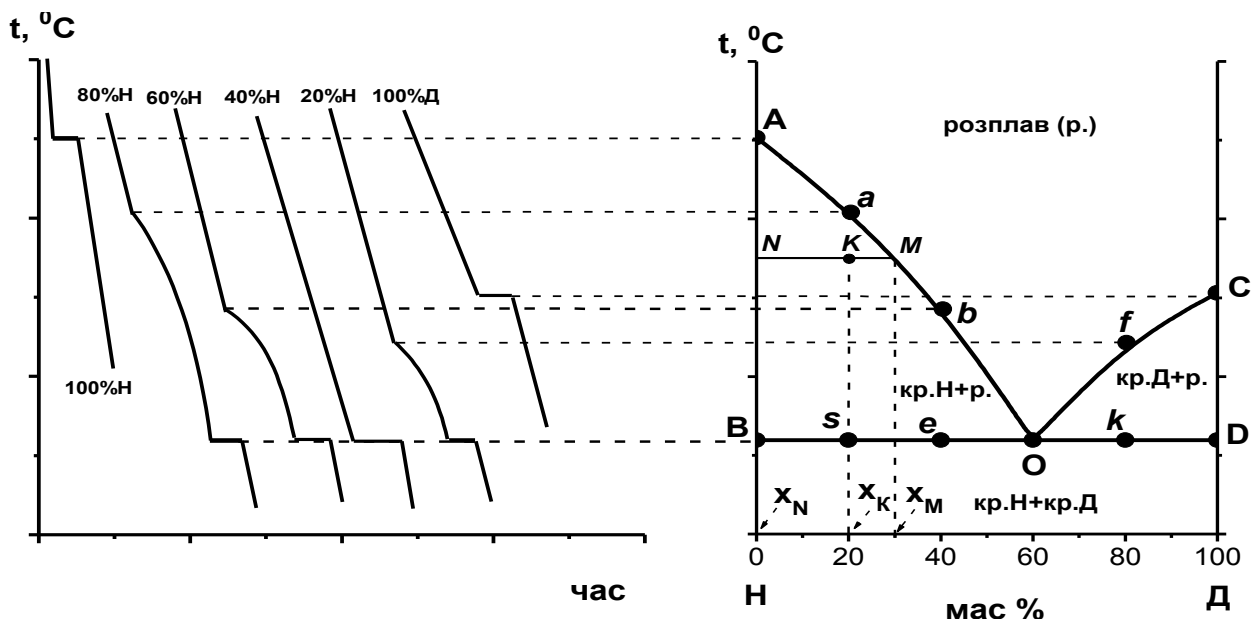


Рис. 3.7. Побудова за кривими охолодження діаграми плавкості двокомпонентної системи

Якщо чисті компоненти Н або Д (криві 100%Н або 100%D) нагріти до температури більшої ніж температура їх плавлення, а потім повільно охолоджувати розплав, то температура буде монотонно знижуватись, доки розплав не почне кристалізуватися. При кристалізації буде виділятися теплота (кристалізація є екзотермічним процесом), і зниження температури

припиниться, а на кривих охолодження спостерігається горизонтальний відрізок, який відповідає температурі кристалізації чистих компонентів. Коли весь розплав стає твердим, починається подальше монотонне зменшення температури. За кривими охолодження 100%Н та 100%Д наносять дві фігуративні точки на діаграмі плавкості (рис. 3.7б). Для цього продовжують горизонтальні ділянки кривих 100%Н та 100%Д (див. пунктирні лінії) та наносять точки *A* та *C*.

Якщо система складається з двох компонентів, то на кривій охолодження з'являються нові за характером ділянки та нові характеристичні точки – точки перелому. Коли при охолодженні такої системи (криві 80Н, 60Н, 20Н) буде досягнута температура, при якій розчин стає насиченим відносно одного з компонентів, то цей компонент починає кристалізуватися. При цьому виділяється теплота, котра дещо сповільнює охолодження, тому на кривих у цьому місці спостерігається злам. Далі криві йдуть не горизонтально, а монотонно знижуючись, оскільки за мірою кристалізації одного компонента розплав збагачується другим компонентом, тобто склад рідкої фази змінюється, а це зменшує температуру кристалізації. Нарешті розплав стає насиченим відносно обох компонентів, внаслідок чого при охолодженні Н та Д кристалізуються одночасно. Склад рідкої фази при цьому не змінюється, і суміш кристалізується, як індивідуальна речовина, а на кривих охолодження 80Н, 60Н, 20Н спостерігається горизонтальна ділянка. Після завершення кристалізації всього зразка, температура починає різко зменшуватися. За зламами на кривих 80Н, 60Н, 20Н на діаграму плавкості наносять фігуративні точки *a*, *b*, *f*.

Якщо склад системи такий (у нашому випадку це 40%Н), що в момент початку затвердіння розплав насичений відносно обох компонентів, то при її охолодженні починає кристалізуватися одночасно Н та Д, а крива має такий же характер, що й індивідуальна речовина (рис. 3.7а, крива 40%Н). Такий сплав називається **евтектичним**. Він плавиться або кристалізується при найбільш низькій температурі в порівнянні з іншими. Твердий евтектичний сплав містить дві тверді фази (кристали Н та Д). За горизонтальним відрізком кривої 40%Н на діаграму наносять точку *O*.

З'єднуючи на діаграмі плавкості (рис. 3.7б) точки *A*, *a*, *b*, *O*, *f* та *C* одержують лінію ліквідусу, вище якої система знаходиться в рідкому стані. Через точки *s*, *e*, *O* та *k* проводять горизонтальну пряму лінію *BD* – лінію солідусу, нижче якої система знаходиться в твердому стані.

Правило важеля: фігуративна точка поділяє проведену через неї ноду на відрізки зворотно пропорційні кількостям (масам) рівноважних фаз у цій точці.

Користуючись правилом важеля можна визначити співвідношення мас рідкої на твердоді фаз у точці К (рис. 3.7):

$$\frac{m_{\text{рід}}}{m_{\text{ТВ}}} = \frac{NK}{KM} = \frac{x_K - x_N}{x_M - x_K} = \frac{30 - 20}{20 - 0} = \frac{1}{2}.$$

Хід роботи

1. Чисті речовини та їх сплави поміщають у скляні пробірки, закриті корками з термометром.
2. Пробірки поміщають на водяну баню та нагрівають до температури, котра на 5-10 градусів більше температури повного розплавлення чистих речовин або сплавів.
3. Пробірку з розплавом закріплюють у штативі та охолоджують на повітряній бані, реєструючи температуру розплаву кожні 30–60 секунд за вказівкою викладача з точністю до 0,5°C. **Температуру, при якій починається кристалізація (візуально спостерігається початок помутніння розплаву), треба підкреслити у таблиці.**
4. Результати дослідів заносять до таблиці 3.4.

Таблиця 3.4

Час, хв	Температура системи, °C					
	100 мас. % нафталіну	20 мас. % нафталіну	40 мас. % нафталіну	60 мас. % нафталіну	80 мас. % нафталіну	100 мас.% дифеніламіну

5. Охолодження проводять до повної кристалізації розплаву (за вказівкою викладача).
6. Будують криві охолодження в координатах температура – час.
7. За кривими охолодження будують діаграму плавкості.

Контрольні запитання до лабораторної роботи № 8

1. В чому полягає фізико-хімічний аналіз?
2. В чому полягає термічний аналіз?
3. Криві охолодження, їх характер у залежності від складу сплаву. Як побудувати діаграму плавкості за кривими охолодження?
4. Навести діаграми плавкості та побудувати криві охолодження для систем:
а) ізоморфних речовин; б) неізоморфних з простою евтектикою; в) з двома хімічними сполуками, котрі конгруентно плавляться; г) з двома хімічними сполуками, котрі інконгруентно плавляться.
5. На діаграмах плавкості з п. 4 нанесіть фігуративні точки, які відповідають:
а) рівновазі двох твердих фаз; б) рівновазі трьох фаз; в) одній твердій фазі; г) рівновазі двох фаз однакового складу; д) рівновазі трьох фаз. Розрахуйте в цих точках число ступенів свободи.
6. В чому полягає відмінність понять «евтектика», «евтектична точка» та «евтектична температура»?
7. Що таке нода?
8. Наведіть правило важеля та приклад його застосування на діаграмі.

ЗАПИТАННЯ ДО ТЕМИ «ТЕРМОДИНАМІКА»

1. Сформулюйте перше начало термодинаміки.
2. Запишіть математичний вираз перше начало термодинаміки для ізотермічного процесу
3. Запишіть математичний вираз першого начала термодинаміки для ізобарного процесу
4. Запишіть математичний вираз першого начала термодинаміки для ізохорного процесу
5. Запишіть математичний вираз першого начала термодинаміки для адіабатного процесу.
6. Які величини математичні у виразі першого начала термодинаміки є функціями стану, а які – функціями процесу?
7. Сформулюйте закон Гесса.
8. Сформулюйте висновки з закону Гесса.
9. Як закон Гесса використовується для розрахунків теплових ефектів?
10. Як обчислити дійсну і середню теплоємність газів, рідин і твердих тіл за будь-якої температури?
11. Як визначити тепловий ефект хімічної реакції на основі теплоти утворення або теплоти згоряння.
12. Як обчислити кількість теплоти, необхідної для нагрівання одиниці маси речовини від T_1 до T_2 ?
13. Вивести формули для розрахунку роботи розширення різних процесів.
14. Що таке теплоємність? Види теплоємності .
15. Як залежить теплоємність від температури?
16. Що таке ентальпія? Чи можна визначити абсолютне значення ентальпії речовини? Обґрунтуйте свою відповідь.
17. Як впливає температура на тепловий ефект хімічної реакції?
18. Застосовується чи ні закон Гесса до процесів фазових і агрегатних перетворень, процесів розчинення і розведення?
19. Як визначити абсолютну ентропію речовини? Які дані для цього потрібні?
20. Як обчислити зміну ентропії в різних процесах зміни параметрів стану, агрегатних і фазових перетвореннях, утворенні розчинів, змішуванні газів та хімічних реакціях?

ПИТАННЯ ДО ТЕМИ «ХІМІЧНА РІВНОВАГА. РІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ»

1. Які існують критерії для визначення спрямованості довільного перебігу та рівноваги фізико-хімічних процесів?
2. Як визначити зміну енергії Гіббса ΔG хімічної реакції за будь-якої температури її перебігу?
3. Дати оцінку впливу температури і тиску на зміну енергії Гіббса і Гельмгольца речовини в газоподібному, рідкому і твердому станах.
4. Що таке хімічний потенціал? Від яких чинників і як він залежить? Напишіть належні рівняння.

5. Що таке хімічна рівновага? Що таке константа рівноваги? Сформулюйте закон діючих мас.
6. Що є критерієм напрямку хімічної реакції? Яка термодинамічна умова досягнення рівноважного стану?
7. Запишіть і проаналізуйте рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа.
8. Поясніть і проаналізуйте рівняння ізотерми хімічної рівноваги і рівноважного виходу продукту реакції з використанням таблиць стандартних термодинамічних величин.
9. Поясніть, як і чому впливає підвищення температури на величину константи рівноваги? (Аналіз рівняння ізобари-ізохори Вант-Гоффа).
10. Чому при значному підвищенні тиску K_p змінює своє значення?
11. Які чинники і як впливають на рівноважний вихід продукту реакції?
12. Які чинники і як впливають на зсув хімічної рівноваги?

ЗАПИТАННЯ ДО ТЕМИ «ФАЗОВІ РІВНОВАГИ»

1. Що таке фаза, компонент та ступінь свободи?
2. Яка загальна термодинамічна умова фазової рівноваги?
3. Правило фаз Гіббса та його застосування до різних систем.
4. Наведіть та проаналізуйте рівняння Клапейрона-Клаузіуса.
5. Що таке потрійна точка на діаграмі стану однокомпонентної системи?
6. Що називають насиченою парою?
7. Наведіть та проаналізуйте типову діаграму стану однокомпонентної системи.
8. Як залежить тиск насиченої пари над конденсованою фазою від температури? Поясніть цю залежність за допомогою рівняння Клапейрона-Клаузіуса.
9. Поясніть за допомогою рівняння Клапейрона-Клаузіуса, як залежить температура плавлення від тиску.
10. Якими точками починається та скінчується крива залежності тиску насиченої пари рідини від температури?
11. Яким має бути тиск насиченої пари рідини при її кипінні?
12. * Поясніть, чому при нагріванні на повітрі лід плавиться, а йод сублімує?
13. Що називається розчином?
14. Які способи вираження концентрації розчинів Вам відомі? Який зв'язок між різними одиницями концентрації?
15. Сформулюйте закон Рауля та наслідки з нього.
16. Схематично накресліть на діаграмі стану чистого розчинника криві залежності насиченої пари розчинів нелеткої речовини різних концентрацій від температури. Чи можливо на цих діаграмах показати, як змінюються температури кипіння та замерзання розчинів у залежності від їх концентрації?
17. Способи зображення діаграм стану дво- та трикомпонентних систем.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Стромберг А.Г., Сёмченко Д.П. Физическая химия – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
2. Физическая химия: Учебное пособие для вузов / Под ред. К.С. Краснова – М.: Высш. шк., 1982. – 687 с.
3. Кондратьев С.Н. Краткий курс физической химии – М.: Высшая школа, 1978. – 268 с.
4. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 580 с.
5. Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Буданова и Н.К. Воробьева. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
6. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. – М.: Высш. шк., 1974. – 396 с.
7. Практикум по физической химии / Под ред. С.В. Горбачева. – М.: Высш. шк., 1974. – 510 с.
8. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высш. шк., 1988. – 382 с.
9. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 526 с.
10. Киселёва Е.В., Каретникова Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1983. – 456 с.
11. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля / Под ред. Белевского С.Ф. – М.: Высш. шк., 1979 – 119 с.
12. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.С., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.
13. Методичні вказівки для виконання індивідуальних завдань з фізичної хімії (довідкові дані). Частина I / Укл.: О.В. Кравцов, Д.А. Сухомлин. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2007. – 56 с. (МВ № 1395)
14. Методичні вказівки для математичної та статистичної обробки експериментальних даних при вивченні курсу «Фізична хімія» студентами-технологами денної форми навчання / Укл.: Ф.Й. Данилов, Д.В. Гіренко, О.А. Беляновська, Д.А. Головка. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006. – 30 с. (МВ № 1321)

Додаток 1. Приклад оформлення лабораторної роботи

Лабораторна робота № ____

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ПАРООУТВОРЕННЯ РІДИНИ

Мета роботи: визначити молярну і питому теплоти пароутворення рідини та зміну ентропії при випаровуванні 1 моль речовини.

ТЕОРІЯ

Молярна теплота пароутворення рідини – це кількість тепла необхідна для перетворення 1 моль рідини у пару.

Молярну теплоту пароутворення рідини знаходять шляхом математичної обробки експериментальної залежності температури кипіння досліджуваної рідини від тиску.

Залежність температури фазового переходу від тиску, а також залежність тиску насиченої пари від температури виражається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_M}, \quad (1)$$

де ΔH – теплота фазового переходу, котра не залежить від тиску, а залежить від природи речовини й виду фазового переходу;

T – температура фазового переходу;

ΔV_M – зміна об'єму системи в процесі фазового переходу.

Для процесів пароутворення–конденсації й сублімації–десублімації $\Delta V_M = V_{M, г.} - V_{M, ж(т)} \approx V_{M, м.}$ тому що $V_{M, г.} \gg V_{M, ж(т)}$. Якщо пара підкоряється рівнянню Менделєєва-Клапейрона, то рівняння Клапейрона-Клаузіуса можна записати в наступному вигляді:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}. \quad (2)$$

Однак, для визначення теплоти паротворення рівняння (2) використовують в інтегральному лінійному вигляді (3) або в інтегральному виді для двох температур (4):

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{Вип.}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}; \quad (3)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{Вип.}}}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right). \quad (4)$$

Рівняння (4) може використовуватися для наближеного розрахунку теплоти фазового перетворення за значеннями температури фазового переходу при двох тисках.

Рівняння (3) лежить в основі визначення теплоти фазових переходів графічним методом.

ХІД РОБОТИ

1. Ознайомимось з установкою та роботою триходового крана.

2. У склянку набираємо 40–50 см³ досліджуваної рідини (наприклад, вода), та отвір замикаємо пробкою з термометром, обгорнутим шаром вати.
3. За допомогою насоса Камовського створюємо розрідження до рівня 150–250 мм рт. ст.
4. Триходовим краном від'єднуємо систему від насоса Камовського та навколишнього середовища.
5. Перевіряємо систему на герметичність.
6. Вмикаємо нагрівач та чекаємо поки вода закипить.
7. Як тільки температура кипіння перестала змінюватися, заносимо її значення та показники манометра до таблиці.
8. Тимчасово з'єднуючи систему з атмосферою за допомогою триходового крана підвищуємо тиск на 50–70 мм рт. ст. Очікуємо встановлення нового значення температури кипіння та заносимо дані до таблиці.
9. Ступінчато підвищуючи тиск заносимо нові дані до таблиці.

Тиск у системі розраховуємо враховуючи атмосферний тиск, величина якого під час дослідження складала 750 мм рт. ст.: $P = 750 - (H_1 + H_2)$, мм рт. ст.

Заносимо результати експерименту до таблиці:

№	t, °C	T, K	1/T, K ⁻¹	H ₁ , мм	H ₂ , мм	P, мм рт. ст.	ln(P, мм рт. ст.)
1	64	337	0,00297	293	292	165	5,106
2	71	344	0,00291	258	257	235	5,460
3	77	350	0,00286	228	227	295	5,687
4	81	354	0,00282	198	197	355	5,872
5	87	360	0,00278	145	145	460	6,131
6	92	365	0,00274	93	92	565	6,337
7	97	370	0,00270	25	25	700	6,551

ОБРОБКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

За даними таблиці будемо на міліметрівці залежності $P=f(T)$ і $\ln P=f(1/T)$.

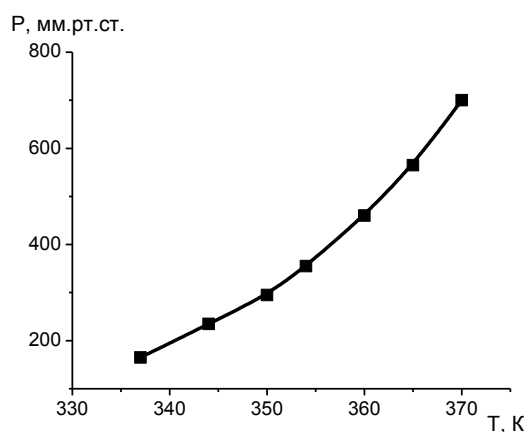


Рис. 1. Залежність температури кипіння води від зовнішнього тиску або тиску насиченої пари води від температури

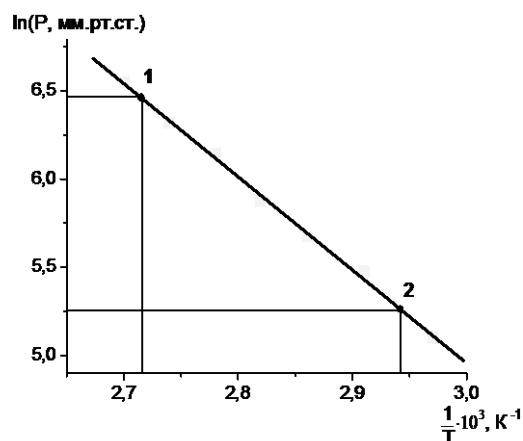


Рис. 2. Залежність температури кипіння води від зовнішнього тиску в лінійних координатах рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Графічним шляхом визначаємо кутовий коефіцієнт побудованої прямої (похідну $d \ln P / d \frac{1}{T}$). Для цього на прямій вибираємо дві точки; із цих точок опускаємо проекції на осі і знаходимо їх координати. Знайдені координати точок 1 і 2 мають такі значення:

$$\ln P_1 = 6,469, \quad \frac{1}{T_1} = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}; \quad \ln P_2 = 5,252, \quad \frac{1}{T_2} = 2,94 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

Знаходимо похідну:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{5,252 - 6,469}{2,94 \cdot 10^{-3} - 2,72 \cdot 10^{-3}} = -5531 \text{ K}.$$

В свою чергу похідна дорівнює $\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta H_{\text{Вип}}}{R}$.

Звідси обчислюємо значення молярної теплоти пароутворення води:

$$\Delta H_{\text{Вип}} = -R \cdot \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \cdot (-5531 \text{ K}) = 45984 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Розраховуємо питому теплоту пароутворення води:

$$\Delta H_{\text{пит}} = \frac{\Delta H}{M} = \frac{45984 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}}{0,018 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}} = 2554667 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}} = 255,47 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

Висновок: Отримана експериментальна залежність температури кипіння води від тиску підкоряється рівнянню Клапейрона-Клаузіуса. За цим рівнянням розраховано молярну та питому теплоти пароутворення води, яка складає 45984 Дж/моль (255,47 кДж/кг).