

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

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ
З ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ В ЕКОЛОГІЇ»
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ 101 – «ЕКОЛОГІЯ»

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії
Протокол № 9 від 08.06.2017

Дніпро ДВНЗ УДХТУ 2018

Методичні вказівки до лабораторних занять з дисципліни “Фізична хімія в екології” для студентів спеціальності 101 – «Екологія» / Укл.: Т.В. Лук’яненко, О.Б. Веліченко. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2018. – 32 с.

Укладачі: Т.В. Лук’яненко, доктор хім. наук
О.Б. Веліченко, доктор хім. наук

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

Навчальне видання

Методичні вказівки до лабораторних занять з дисципліни “Фізична хімія в екології” для студентів спеціальності 101 – «Екологія»

Укладачі: ЛУК’ЯНЕНКО Тетяна Вікторівна
ВЕЛІЧЕНКО Олександр Борисович

Технічний редактор Л.Я. Гоцуцова
Комп’ютерна верстка Л.Я. Гоцуцова

Підписано до друку 02.05.18. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов. друк. арк. 1,47. Облік.-вид. арк. 1,51. Тираж 100 прим. Зам. № 527.
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015.

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

Редакційно-видавничий відділ

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ.....	5
<u>Лабораторна робота № 1.</u> ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ПАРОУТВОРЕННЯ РІДИНИ.....	5
<u>Лабораторна робота № 2.</u> ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ ЗАЛІЗО(III) ХЛОРИДУ З КАЛІЙ ЙОДИДОМ.....	10
<u>Лабораторна робота № 3.</u> ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМНОЇ РОЗЧИННОСТІ РІДИН У ДВОХКОМПОНЕНТНІЙ СИСТЕМІ...	13
<u>Лабораторна робота № 4.</u> ВИМІРЮВАННЯ ЕРС ТА ЕЛЕКТРОДНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ.....	15
<u>Лабораторна робота № 5.</u> ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ ГІДРОЛІЗУ КАРБАМІДУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ 	18
<u>Лабораторна робота № 6.</u> ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ.....	22
<u>Лабораторна робота № 7.</u> ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ.....	27
ПЕРЕЛІК КОНТРОЛЬНИХ ЗАПИТАНЬ.....	29
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	32

ВСТУП

Завдання лабораторного практикуму з дисципліни "Фізична хімія в екології" – формування у студентів розуміння фізико-хімічних процесів, опанування студентами навиків проведення експериментів та фізико-хімічних розрахунків, оволодіння фізико-хімічним підходом до вирішення практичних та виробничих процесів. 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 цієї дисципліни студент знайомиться з основними експериментальними методами визначення термодинамічних та кінетичних величин, дослідження рівноваги хімічних процесів, навчається користуватись необхідним для цього обладнанням.

Запропоновані лабораторні роботи охоплюють тематику основних розділів навчальної дисципліни: хімічна рівновага, фазова рівновага, електрохімія, хімічна кінетика.

У результаті проведення лабораторного практикуму з різних її розділів студент повинен вміти:

1. Використовуючи теоретичні положення хімічної термодинаміки в умовах лабораторії або виробництва, навчитись прогнозувати вплив температури, тиску, присутності інертних газів на вихід продукту, обґрунтовувати вибір параметрів процесу з точки зору виходу продукту та його чистоти.
2. Використовувати різні способи вираження концентрації розчинів; передбачати зміни основних властивостей розчинів (тиск насиченої пари, температура кипіння, температура кристалізації тощо) при зміні їх концентрації.
3. Навчитися складати електрохімічні системи і вимірювати їх електрорушійну силу (ЕРС), розраховувати на підставі цих вимірювань потенціали окремих електродів, термодинамічні характеристики електрохімічної реакції, яка проходить у гальванічному елементі.
4. Вивчити основні співвідношення теорії електропровідності розчинів електролітів, основні закономірності процесів електролізу і вплив на них різних чинників (концентрації та складу електроліту, температури, параметрів електричного поля).
5. Визначати вплив концентрації вихідних речовин та температури на швидкість реакцій.

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

При виконанні лабораторних робіт слід дотримуватися **правил техніки безпеки в хімічній лабораторії**, з якими студент повинен ознайомитися на першому занятті.

Виконання лабораторної роботи передбачає підготовку звіту з роботи, який студент має охайно оформити в окремому зошиті. В загальному випадку звіт має включати назву роботи, її мету, стисле описання ходу виконання роботи та необхідні розрахунки. Експериментальні та розрахункові дані бажано вносити до звіту у вигляді таблиць. У кінці звіту обов'язково наводяться висновки, в яких студент повинен навести найважливіші, на його думку, закономірності, що були встановлені в ході виконання роботи.

Графіки до лабораторних робіт виконуються олівцем на міліметровому папері або з використанням спеціальних комп'ютерних програм (Excel, PowerPoint, Origin та ін.). Осі графіків обов'язково мають бути підписані. Особливу увагу слід приділяти вибору масштабу.

Студентам надається можливість отримати додаткові бали шляхом захисту лабораторних робіт. Захист передбачає усну співбесіду з викладачем, у ході якої студент має відповісти на контрольні запитання, які наводяться після кожної роботи. За бажанням студента захист роботи може бути проведений шляхом комп'ютерного тестування з відповідної теми.

Лабораторна робота № 1

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ПАРООУТВОРЕННЯ РІДИНИ

Мета роботи – визначити молярну і питому теплоту пароутворення рідини.

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V_M}, \quad (1.1)$$

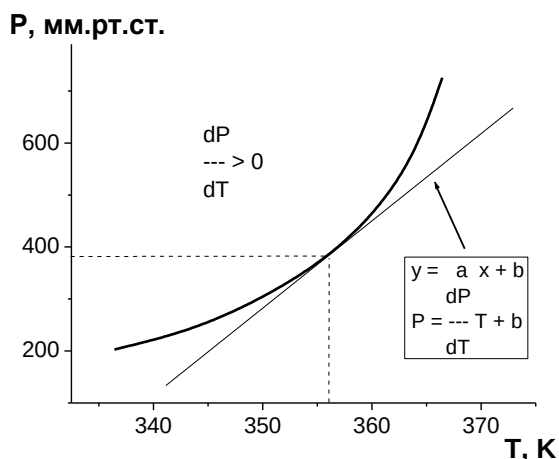


Рис. 1.1

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; $\frac{dP}{dT}$ – похідна, яка чисельно дорівнює кутовому коефіцієнту дотичної, яка проведена в даній точці залежності $P = f(T)$ (рис. 1.1).

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. 1.1 та 1.2, лінії ОА, ОВ, ОС). Якщо $\frac{dP}{dT} < 0$, то зі збільшенням тиску температура фазового переходу зменшується, а також зменшується й тиск насиченої пари з ростом температури (рис. 1.3, лінія ОА).

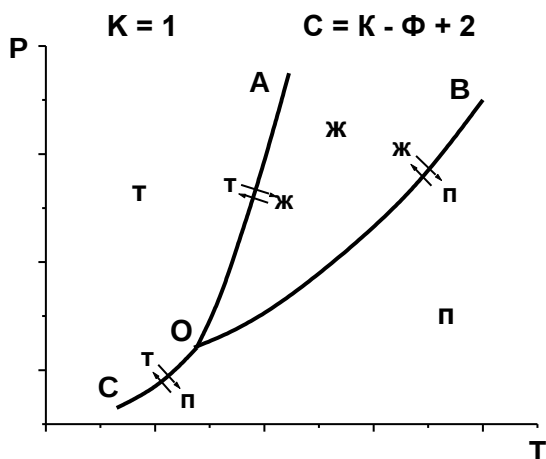


Рис. 1.2

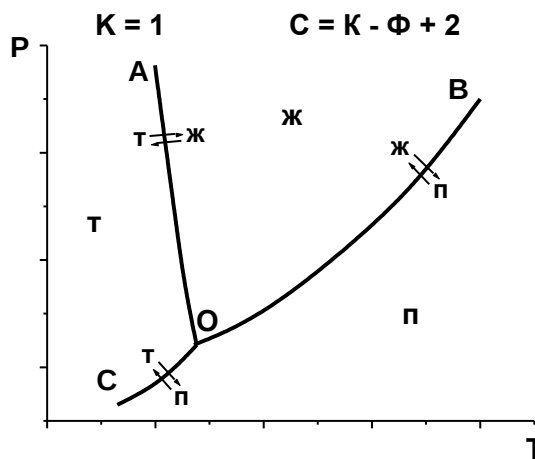


Рис. 1.3

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

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \quad (1.2)$$

Однак, для практичного застосування рівняння в диференціальному вигляді інтегрують

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} dT. \quad (1.3)$$

Після інтегрування одержуємо:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right). \quad (1.4)$$

Наведене рівняння є рівнянням Клапейрона-Клаузіуса для процесів пароутворення – конденсація (сублімація – десублімація) в інтегральному вигляді для двох температур. Рівняння може бути використане для наближеного розрахунку теплоти фазового перетворення за значеннями температури фазового переходу при двох тисках.

Якщо рівняння (1.3) проінтегрувати невизначеним інтегралом, то одержуємо наступне інтегральне рівняння Клапейрона-Клаузіуса:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} . \quad (1.5)$$

Наведеним рівнянням користуються при визначенні теплоти фазових переходів графічним методом. Для цього експериментальні дані залежності температури, наприклад, кипіння від тиску, представляють у графічному вигляді в “так званих” лінійних координатах. Якщо порівняти рівняння прямої лінії $y = a x + b$ з рівнянням (1.5), то зрозуміло що необхідно надати експериментальні дані для одержання лінійної залежності в координатах:

$y \rightarrow \ln P$, $x \rightarrow \frac{1}{T}$ (рис. 1.4), а кутовому коефіцієнту a (похідній $\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}}$) буде

відповідати значення $(-\frac{\Delta H}{R})$.

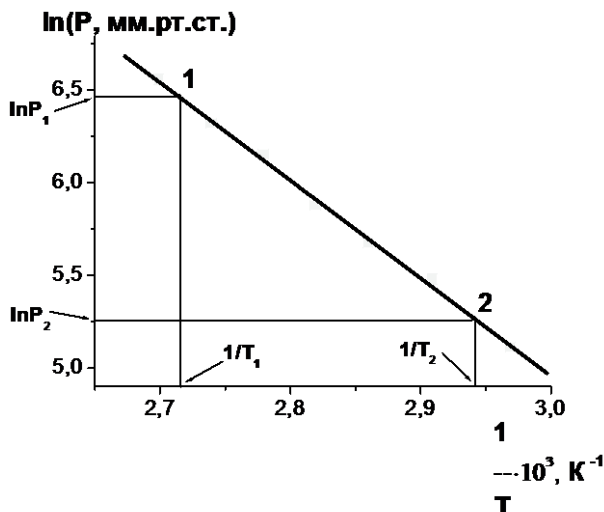


Рис. 1.4

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

Хід роботи

1. Знайомимось з установкою (див. рис. 1.5) та роботою триходового крана. Перед початком експерименту необхідно провести попередню підготовку вимірювальної установки й переконатися, що манометр і термометр забезпечують необхідну точність вимірювання. Для одержання максимально достовірних експериментальних даних експеримент необхідно проводити мінімум три рази.
2. У склянку набираємо 40–50 см³ досліджуваної рідини (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 рідина закипить.
7. Як тільки температура кипіння перестала змінюватись, заносимо її значення та показники манометра H_1 і H_2 до таблиці 1.1.
8. Тимчасово з'єднуючи систему з атмосферою за допомогою триходового крана, підвищуємо тиск на 50–70 мм рт. ст. Очікуємо встановлення термічної рівноваги та заносимо дані до таблиці.
9. Ступінчасто підвищуючи тиск, заносимо нові дані до таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

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

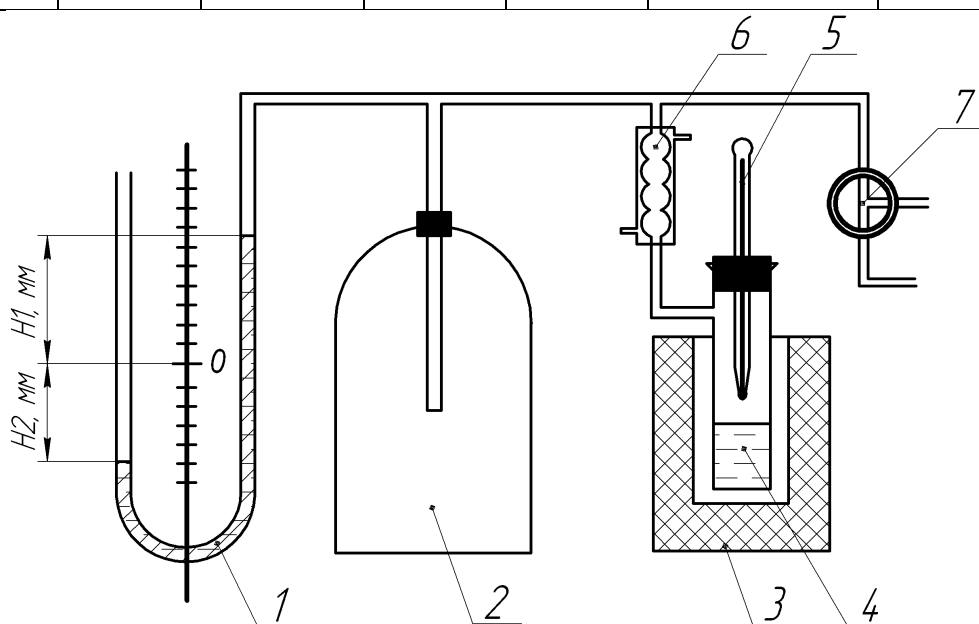


Рис. 1.5. Схема установки для визначення теплоти пароутворення рідини:

- 1 – ртутний манометр; 2 – компенсційна 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: $P = P_{\text{атм}} - (H_1 + H_2)$.

Подальша обробка експериментальних даних полягає в знаходженні кутового коефіцієнта прямої, тому не має значення, в яких одиницях виміру надавати значення тиску для обробки.

При розрахунку значень $1/T$ необхідно враховувати правила для точності розрахунку й округлення значень. Оскільки значення $T_{\text{сер}}$ містять три значущі цифри, то значення $1/T$ також повинне містити три значущі цифри.

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 графічним чином. Значення $\ln P$ й $1/T$ наносяться на графік у вигляді добре помітних точок. Необхідно зазначити, 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** вибираємо дві точки; із цих точок опускаємо проекції на осі, і знаходимо координати обраних точок (рис. 1.4). Знаходимо похідну таким чином:

$$\frac{d \ln P}{d 1/T} = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{1/T_2 - 1/T_1} . \quad (1.6)$$

В свою чергу похідна дорівнює

$$\frac{d \ln P}{d 1/T} = - \frac{\Delta H}{R} . \quad (1.7)$$

Звідки обчислюємо значення молярної теплоти пароутворення води:

$$\Delta H = -R \cdot \frac{d \ln P}{d 1/T} . \quad (1.8)$$

Поділивши молярну теплоту випаровування (у Дж/моль) на молярну масу рідини (у г/моль), визначають питому теплоту випаровування (у Дж/г).

Контрольні питання до лабораторної роботи № 1

1. При яких умовах рідина починає кипіти?
2. Що таке температура кипіння? Як і чому температура кипіння залежить від атмосферного тиску?
3. Як у ході виконання роботи визначається температура кипіння дослідженої рідини?
4. Що таке фаза, компонент та термодинамічний ступінь свободи? Правило фаз Гіббса. Сформулюйте основні критерії фазової рівноваги.
5. Як впливає зовнішній тиск на температуру кристалізації рідини? Чому?
6. Дати визначення молярної теплоти пароутворення.
7. Описати принцип роботи триходового крана лабораторної установки.
8. Для чого призначена компенсаційна склянка лабораторної установки?

9. Нарисуйте схематично діаграму стану води. Вкажіть на цій діаграмі поле пари, рідини, твердого льоду; криві випаровування, возгонки та плавлення. Що таке потрійна точка?

Лабораторна робота № 2

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.

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

1) склад системи є сталим за часом при незмінних зовнішніх умовах;

2) при зміні зовнішніх умов рівновага зміщується та повертається в вихідний стан у результаті набування зовнішніми параметрами попередніх значень.

У 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.

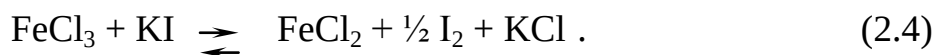
Залежність константи рівноваги від температури передається рівняннями ізобари та ізохори Вант Гоффа:

$$\left(\frac{d \ln K_P}{dT} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad \left(\frac{d \ln K_C}{dT} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (2.2)$$

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

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

У 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.

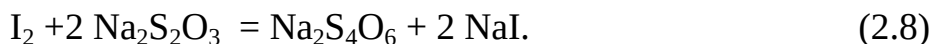
Оскільки реакція перебігає в розчині, тобто в конденсованій фазі, $\Delta V \approx 0$, тож теплові ефекти при $P = \text{const}$ і $V = \text{const}$ практично однакові, тоді визначивши K_C для двох різних температур, можна скористатися (2.3) для розрахунку теплового ефекту при сталому тиску для реакції, 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 FeCl_3 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 FeCl_3 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 FeCl_3 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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 у таблицю 2.1.

Таблиця 2.1

Номер проби	Час від початку досліду	Об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витрачений на титрування проби		
		Колба № 1	Колба № 2	Колба № 3

Обробка результатів

1. Обчислення початкових концентрацій вихідних речовин $\text{C}(\text{Fe}^{3+})$ та $\text{C}(\text{I})$ після розведення у реакційній суміші проводять за формулою: $\text{C}_1\text{V}_1 = \text{C}_2\text{V}_2$, де V_1 – загальний об'єм реакційної суміші, 250 мл; C_2 – концентрація вихідного розчину Fe^{3+} або I , моль/л; V_2 – об'єм вихідного розчину FeCl_3 або KI , який взято для приготування реакційної суміші. Дані заносять у таблицю 2.2.

Таблиця 2.2

Реакційна суміш	Концентрація, моль/л					
	$\text{C}(\text{Fe}^{3+})$	$\text{C}(\text{I})$	$[\text{I}_2]$	$[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{I}^-]$

2. Рівноважну концентрацію йоду $[\text{I}_2]$ у моль/л, що виділився до даного моменту часу, обчислюють відповідно до реакції за рівнянням: $[\text{I}_2] = \frac{\text{C}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \text{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2 \cdot \text{V}_{\text{проби}}}$, де $\text{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – об'єм натрій тіосульфату, який витрачено на титрування йоду в даній пробі, мл; $\text{C}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – концентрація титранту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л; $\text{V}_{\text{проби}}$ – об'єм проби, взятої для титрування, мл.
3. На основі одержаних результатів будують графік залежності $\text{C}(\text{I}_2)$ від часу.
4. Визначають рівноважні концентрації $[\text{Fe}^{2+}]$. У результаті реакції іонів Fe^{2+} утворюється в два рази більше, ніж йоду, тож $[\text{Fe}^{2+}] = 2 [\text{I}_2]$.
5. Рівноважну концентрацію іонів заліза (III) Fe^{3+} , $[\text{Fe}^{3+}]$, обчислюють як різницю між початковою концентрацією і рівноважною концентрацією

іонів Fe^{2+} , які утворилися при відновленні Fe^{3+} , тож: $[\text{Fe}^{3+}] = C(\text{Fe}^{3+}) - [\text{Fe}^{2+}]$. Аналогічно визначають концентрацію йодид-іонів $[\text{I}^-] = C(\text{I}^-) - [\text{Fe}^{2+}]$. Дані заносять у таблицю.

6. Константу рівноваги, K_c , для кожного розчину розраховують за рівнянням (2.6). Обчислюють середнє значення K_c для двох-трьох досліджуваних розчинів.
7. Досліди при підвищеній температурі проводять у тій же послідовності, як вказано вище, при цьому досліджувані розчини видержують у термостаті.
8. 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

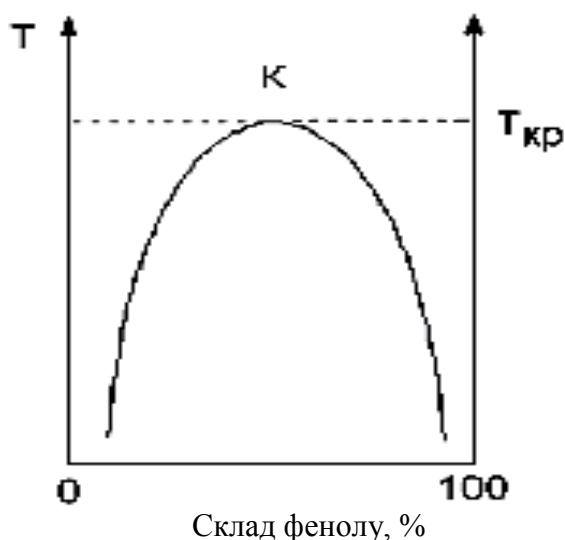
1. Як залежить константа рівноваги для сталої температури від початкових концентрацій KI і/або FeCl_3 ?
2. Яким чином можна зрушити рівновагу досліджуваної реакції?
3. Як впливає температура на рівновагу даної реакції?
4. Чи впливає тиск на рівноважну концентрацію йодид-іонів? Обґрунтуйте свою відповідь.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

Лабораторна робота № 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМНОЇ РОЗЧИННОСТІ РІДИН У ДВОХКОМПОНЕНТНІЙ СИСТЕМІ

Мета роботи – побудувати діаграму взаємної розчинності у системі вода-фенол та визначити критичну температуру розчинності.

У залежності від своєї природи, рідини можуть змішуватися у будь-яких співвідношеннях (необмежена розчинність; прикладом є система етанол-вода), бути практично нерозчинними одна в одній (ртуть-вода) або бути обмежено розчинними. Прикладом обмеженої розчинності рідини одна в одній є система вода-фенол.

Якщо змішати приблизно однакові кількості води і фенолу, система буде складатися з двох шарів рідини: верхній шар – розчин фенолу у воді, нижній – розчин води в фенолі. Для кожної температури обидва розчини мають певний рівноважний склад, що не залежить від кількості кожного з компонентів. Залежність концентрації розчинів від температури зображують графічно (діаграма взаємної розчинності).



Ділянка під кривою – ділянка розшаровування рідин (гетерогенна двофазна система). Підвищення температури приводить до зростання концентрації кожного з розчинів (підвищення взаємної розчинності). При деякій температурі, яку називають критичною температурою розшаровування ($T_{кр}$), взаємна розчинність води і аніліну стає необмеженою. Точка К – критична точка розчинності (верхня критична точка).

Система фенол-вода є системою з верхньою критичною температурою розшаровування. Існують також системи з нижньою критичною температурою розшаровування (підвищення температури призводить до зменшення взаємної розчинності компонентів, на діаграмі нижня критична точка), а також системи з верхньою і нижньою критичними температурами розшаровування.

Хід роботи

Досліди проводять зі скляними запаяними ампулами із сумішами фенолу і води, що містять 10, 20, 30, 40, 60 і 70% фенолу.

1. Одну з ампул зі сумішшю "фенол-вода" інтенсивно перемішати до утворення каламутної емульсії. Залити у термостійкий скляний стакан водопровідну воду, занурити у воду термометр та ампулу так, щоб рівень рідини в ампулі був не вище рівня води в стакані. Помістити стакан з ампулою та термометром на електричну плитку. Нагрівати баню з ампулою, подекуди обережно перемішуючи воду в стакані. Для запобігання розшарування емульсії періодично енергійно струшувати ампулу.

2. Нагрівання проводити поки рідина у ампулі не стане прозорою (двофазна емульсія перетворюється в однофазний розчин). Записати температуру, при якій спостерігалася повна взаємна розчинність, (температуру ліквідації) до таблиці 3.1.

3. Обережно зняти водяну баню з ампулою з електричної плитки та повільно охолоджувати при кімнатній температурі. Зафіксувати температуру, при якій система в ампулі знову стане каламутною, (температуру розшаровування) і записати її до таблиці 3.1.

Якщо температура, при якій у ході нагрівання система стала прозорою, відрізняється від температури, при якій протягом охолодження рідина стала каламутною, відрізняються більше, ніж на 4 градуси, експеримент з цією ампулою слід повторити.

4. Аналогічні досліди провести з іншими ампулами.

5. Для кожної ампули розрахувати середнє арифметичне значення температури (між температурою ліквіації і температурою розшаровування) і за цими даними побудувати діаграму в координатах "температура-вміст фенолу".

6. Критичну точку розчинності і верхню критичну температуру визначають за допомогою правила прямолінійного діаметра Алексєєва: середини двох нод, які сполучують точки спряжених розчинів, лежать на прямій лінії, яка проходить через критичну точку розчинності.

Таблиця 3.1

Результати дослідження взаємної розчинності в системі "фенол-вода"

Вміст фенолу, %	Температура ліквіації, °C	Температура розшаровування, °C	Середнє арифметичне значення температури, °C
10			
20			
...			

Контрольні питання до лабораторної роботи № 3

1. Запишіть правило фаз Гіббса для дослідженої у роботі системи та користуючись цим правилом визначте число термодинамічних ступенів свободи для декількох фігуративних точок, довільно вибраних на діаграмі.

2. Що таке верхня і нижня критичні температури у системі двох обмежено розчинних рідин? Чому у деяких системах спостерігається верхня, а у деяких системах – нижня критична температура (від чого це залежить)?

3. Поясніть правило Алексєєва.

4. Що таке істинний розчин? Термодинамічна класифікація розчинів. Способи вираження концентрації розчинів.

5. За яким рівнянням розраховують значення хімічного потенціалу компоненту у розчині?

6. Поясніть використання правила важеля, користуючись отриманою вами діаграмою.

Лабораторна робота № 4

ВИМІРЮВАННЯ ЕРС ТА ЕЛЕКТРОДНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ

Мета роботи – виміряти ЕРС елемента Данієля-Якобі при заданих концентраціях розчинів солей; визначити електродні потенціали цинкового і мідного електролітів; порівняти виміряні значення ЕРС та електродних потенціалів з обчисленими.

Елемент Данієля-Якобі – це хімічний гальванічний елемент з перенесенням, що складається з двох металевих електродів – мідного і цинкового, занурених у розчини своїх солей: $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}^+$.

Для усунення дифузійного потенціалу на межі двох розчинів рідинне з'єднання електродів здійснюється за допомогою сифона, заповненого насиченим розчином хлориду калію.

На електродах відбуваються такі реакції:

- на аноді $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$,
- на катоді $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$.

Сумарна реакція $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \pm 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

Потенціал цинкового електрода розраховують за рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Zn}^{2+}}, \quad (4.1)$$

де $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0$ – стандартний потенціал цинкового електрода, В;

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

T – температура, К;

z – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі (z = 2);

$C_{\text{Zn}^{2+}}$ – концентрація іонів цинку у розчині, моль-екв/л;

$\gamma_{\text{Zn}^{2+}}$ – коефіцієнт активності іонів цинку у розчині.

Аналогічно розраховують потенціал мідного електрода:

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (4.2)$$

Електрорушійна сила (ЕРС) елемента Даніеля-Якобі:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}},$$

або

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Zn}^{2+}}, \\ E &= E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Zn}^{2+}}}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

За цим рівнянням можна обчислити ЕРС гальванічного елемента і порівняти з величиною, виміряною у досліді. Для розрахунку необхідно з довідника взяти стандартні електродні потенціали відповідних електродів і середні іонні коефіцієнти активностей для розчинів зазначених концентрацій.

Для дослідного визначення потенціалів мідного і цинкового електродів складають гальванічне коло з даного електрода та електрода порівняння. Як електрод порівняння застосовується насичений хлорсрібний електрод. Останній являє собою електрод другого роду з відомим і сталим значенням електродного потенціалу.

Таким чином, для визначення потенціалу цинкового електрода складають електрохімічне коло $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{KCl (нас.)} \mid \text{AgCl, Ag}$, електрорушійна сила якого становить: $E = E_{\text{KCl} \mid \text{AgCl, Ag}} - E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}$.

Вимірюючи ЕРС цього елемента (E) і знаючи потенціал хлорсрібного електрода ($E_{\text{KCl} \mid \text{AgCl, Ag}} = 0,202 \text{ В}$), можна обчислити потенціал цинкового електрода.

Для визначення потенціалу мідного електрода складають електрохімічне коло $\text{Ag, AgCl} \mid \text{KCl (нас.)} \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$, електрорушійна сила якого становить: $E = E_{\text{KCl} \mid \text{AgCl, Ag}} - E_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}$. Вимірюючи ЕРС цього елемента, можна обчислити потенціал мідного електрода.

Хід роботи

1. Для визначення ЕРС елемента Даніеля-Якобі складають гальванічне коло, використовуючи такі концентрації розчинів (за вказівкою викладача):

Розчини	Концентрація C, моль-екв/дм ³			
CuSO ₄	1,0	0,01	1,0	0,01
ZnSO ₄	1,0	1,0	0,01	0,01

Перед зануренням електродів у розчини їхню поверхню слід ретельно зачистити наждачним папером до блиску (для зачищення різних електродів не рекомендується користуватись одним і тим же папером) і промити дистильованою водою. При заповненні посудин розчинами необхідно звертати увагу на заповнення сифонів: якщо в них випадково з'явиться бульбашка повітря, то електричне коло буде розімкнуте. Проміжна посудина заповнюється насиченим розчином KCl (рис. 4.1).

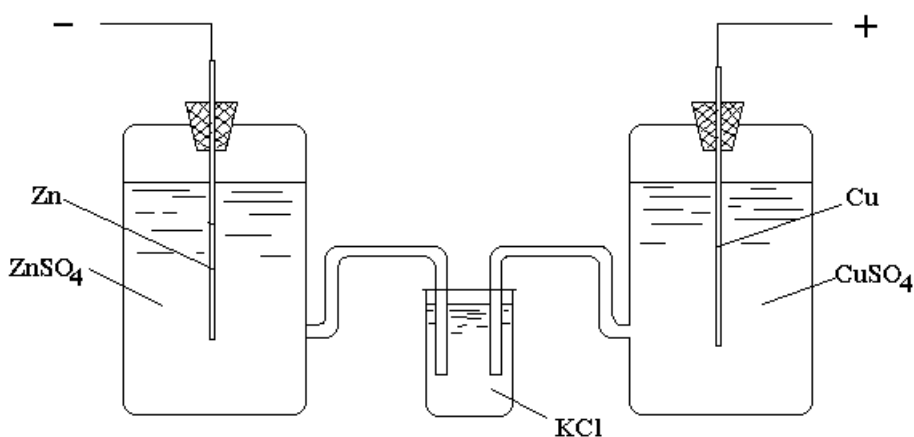


Рис. 4.1. Гальванічний елемент Даніеля-Якобі

2. Виміряти ЕРС елемента.

3. Для визначення потенціалів окремих електродів (мідного та цинкового з різними концентраціями розчинів) слід замінити спочатку мідний, а потім цинковий електрод на хлорсрібний електрод порівняння, занурений у розчин хлориду калію. З'єднання електродів у коло зробити за допомогою агар-агарового місточка з KCl. Виміряти ЕРС зібраних елементів (концентрації розчинів сульфату цинку(II) та сульфату купруму(II) брати відповідно до вказівки викладача).

4. Обчислити ЕРС, потенціали мідного і цинкового електродів за відповідними рівняннями (див. вище), використовуючи необхідні довідкові табличні дані. Оцінити відносну похибку вимірів.

5. Для всіх вивчених гальванічних кіл записати рівняння реакцій, що відбуваються на катоді та аноді, а також сумарну електрохімічну реакцію.

Контрольні питання до лабораторної роботи № 4

1. Які причини виникнення стрибка електричного потенціалу на межі поділу двох різних фаз? Що таке ЕРС та електродний потенціал?

2. Поясніть сутність компенсаційного методу вимірювання ЕРС.

3. Чи можна вимірювати ЕРС гальванічного елемента за допомогою звичайного вольтметра? Чому?

4. Що таке електроди порівняння? Наведіть декілька прикладів електродів порівняння, для кожного запишіть рівняння реакції та рівняння Нернста.

5. Електроди першого, другого роду, окислювально-відновні, газові. Наведіть для них рівняння Нернста.

6. Типи гальванічних елементів: хімічні та концентраційні (наведіть декілька прикладів, запишіть рівняння реакцій, що проходять у цих елементах).

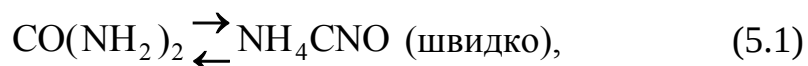
Лабораторна робота № 5

ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ КАРБАМІДУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

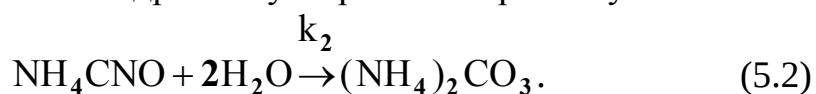
Мета роботи: дослідити кінетику реакції кондуктометричним методом; визначити константу швидкості графічним методом.

Вимірювання електропровідності (кондуктометрія) розчинів використовується для вивчення реакцій, під час перебігу яких змінюється концентрація електролітів. Наприклад, у реакції розкладання карбаміду у водному розчині утворюється карбонат амонію, і електропровідність зростає пропорційно до його концентрації. Метод застосовується при малих концентраціях електролітів, коли зберігається лінійна залежність між величиною електропровідності й концентрацією електроліту у розчині.

У водних розчинах за температур, що перевищують 50°C, карбамід ізомеризується у ціанат амонію:



а потім йде практично необоротний гідроліз з утворенням карбонату амонію:



Ця стадія йде повільно і визначає загальну швидкість реакції:

$$\omega_{\text{реакції}} = \omega_2 = k_2 [\text{NH}_4\text{CNO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n. \quad (5.3)$$

Перша стадія описується константою рівноваги:

$$K_C = \frac{[\text{NH}_4\text{CNO}]}{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}, \quad (5.4)$$

$$\text{звідки: } [\text{NH}_4\text{CNO}] = K_C \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]. \quad (5.5)$$

$$\text{Тоді } \omega = k_2 \cdot K_C \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n. \quad (5.6)$$

Оскільки вода береться у великому надлишку, можна припустити, що її концентрація за час спостереження (протягом 2 годин) лишається практично незмінною. Тому можна вважати, що $k_2 \cdot K_C \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n = k_{\text{еф}}$, де $k_{\text{еф}}$ – ефективна константа швидкості реакції розкладання карбаміду. Таким чином, досліджуваний процес є реакцією першого псевдопорядку:

$$\omega = k_{\text{еф}} \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]. \quad (5.7)$$

Накопичення карбонату амонію, що має місце за мірою зростання ступеня гідролізу ціанату, веде до збільшення електропровідності розчину пропорційно кількості розкладеного карбаміду. Це дозволяє безперервно вивчати змінювання концентрації продукту реакції за часом шляхом вимірювання електропровідності реакційної суміші.

Питома електропровідність розчину електроліту – це електрична провідність об'єму розчину, що міститься між двома паралельними електродами площею 1 м^2 , які розташовані на відстані 1 м один від одного. Питома електропровідність (позначається літерою χ , вимірюється в $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) є величиною, оберненою питомому опору.

Для не дуже концентрованих розчинів сильних електролітів питома електропровідність зростає при підвищенні концентрації розчину.

Питому електропровідність можна визначити, вимірявши опір розчину у спеціальній посудині між двома платиновими електродами. Опір вимірюють за допомогою реохордного моста Кольрауша, схема якого дана на рис. 4.1. Суть вимірювання зводиться до того, що, змінюючи величину градуйованого перемінного опору R_n , домагаються, щоб у колі нуль-приладу не було струму, що можливо при рівності потенціалів у точках a і b , тобто коли $R_n \cdot R_1 = R_x \cdot R_2$.

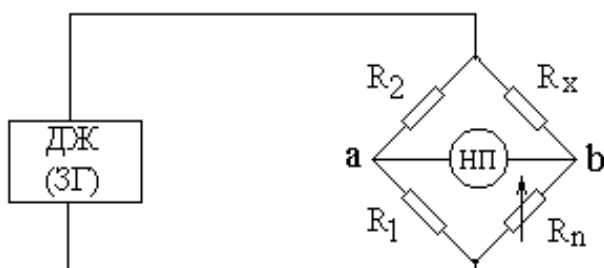


Рис. 5.1. Схема для вимірювання опору розчинів: ДЖ (ЗГ) – джерело живлення (звуковий генератор); НП – нуль-прилад; R_x – опір, що вимірюється; R_n – градуйований змінний опір

У даній роботі використовується реохордний міст типу Р-38, який живиться від звукового генератора ЗГ-33. В якості нуль-приладу використовують осцилограф. Передня панель реохордного моста показана на рис. 5.2.

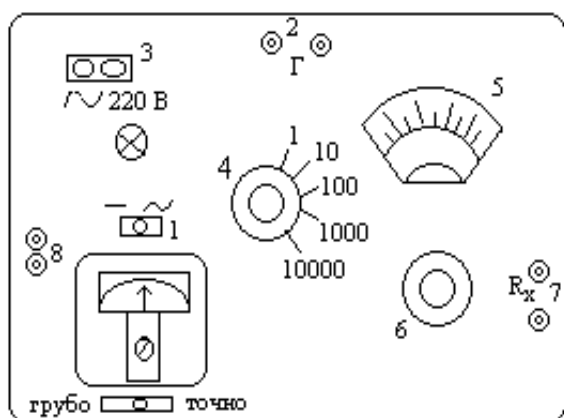


Рис. 5.2. Передня панель реохордного моста:

- 1 – перемикач живлення;
- 2 – клеми підключення осцилографа;
- 3 – клеми мережі змінного струму;
- 4 – декадний перемикач плеча порівняння;
- 5 – шкала реохорда;
- 6 – верньєр реохорда;
- 7 – клеми підключення посудини;
- 8 – клеми підключення звукового генератора

Хід роботи

1. У термостат, встановлений попередньо на певну температуру (50-70°C), вміщують на 15-20 хвилин колбу зі 100 мл дистильованої води.

2. Складають схему для вимірювання опору розчинів. Генератор і осцилограф вмикають у мережу ~220 В, далі вмикають тумблери "Сеть". При правильному налаштуванні через 2-3 хв на екрані осцилографа з'являється сигнал у вигляді однієї або декількох синусоїд, які перетинаються.

3. Визначають сталу посудини для вимірювання електропровідності. Ця величина залежить від геометричних розмірів посудини та електродів і пов'язана з питомою електропровідністю співвідношенням:

$$\chi = \frac{K}{R}, \quad (5.8)$$

де χ – питома електропровідність, $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$;

K – стала посудини, м^{-1} ;

R – опір розчину, Ом .

Для визначення сталої посудини вимірюють опір розчину з відомою електропровідністю. У даній роботі використовують 0,02 М розчин KCl, величина питомої електропровідності якого для різних температур наведена у довідниках.

У посудину для вимірювання електропровідності наливають 20 або 25 мл 0,02 М розчину KCl, її приєднують до клем R_x (позиція 7 на рис. 5.2). Перемикач живлення 1 встановлюють у позицію "–". За допомогою декадного перемикача 4 і верньєра реохорда 6 урівноважують міст (тобто виводять переміннострумовий сигнал – синусоїду – на екрані осцилографа до мінімального значення амплітуди – прямої лінії). Величина опору розчину дорівнює *добутку* показань на шкалі реохорда 5 та декадного перемикача 4. Вимірювання опору повторити 3-4 рази.

Після закінчення вимірювань перемикач 1 повертають у вихідне (середнє) положення. Розчин KCl виливають і посудину ретельно промивають дистильованою водою.

Питому електропровідність 0,02 М розчину КСІ при температурі досліду взяти з довідника або скористатися наступним фрагментом довідникової таблиці.

Питома електрична провідність 0,02 М розчину КСІ в інтервалі температур 0–30°C

Температура, °C	0	5	10	15	20	25	30
χ , Ом ⁻¹ м ⁻¹	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2501	0,2765	0,3036

4. Зважують на терезах 3 з карбаміду.

5. Коли колба з водою у термостаті нагріється до заданої температури, наважку карбаміду розчиняють у мірній колбі на 25 мл, користуючись підігрітою водою. Час розчинення слід вважати моментом початку реакції. Потім 20 або 25 мл (стільки ж, як і у пункті 3) приготованого розчину заливають у посудину для вимірювання електропровідності й вміщують її в термостат. Перше вимірювання опору розчину проводять через 15 хв від моменту початку реакції. Далі вимірюють опір розчину через кожні 15 хв протягом 2 годин. Результати вимірювань та обчислень заносять у табл. 5.1.

6. Для експериментального визначення електричного опору розчину після завершення реакції у посудину для вимірювання електропровідності заливають 20 або 25 мл розчину повністю гідролізованого карбаміду досліджуваної концентрації (цей розчин заздалегідь приготований лаборантами шляхом багатогодинної витримки його при 60-80°C). Посудину вміщують у термостат, і через 15-20 хв, необхідних для прогрівання розчину, вимірюють R_{∞} , що відповідає $\tau \rightarrow \infty$. Результат вимірювання заносять у таблицю.

Таблиця 5.1

Температура досліду _____

Час від початку реакції τ , хв	Опір розчину R , Ом	χ_{τ} , Ом ⁻¹ м ⁻¹	χ_{∞} , Ом ⁻¹ м ⁻¹	$(\chi_{\infty} - \chi_{\tau})$, Ом ⁻¹ м ⁻¹	$\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau})$, Ом ⁻¹ м ⁻¹	k , хв ⁻¹

Обробка результатів експерименту

Електропровідність розчинів у кожен відповідну мить дослідження розраховують за формулою (5.8).

Збільшення електропровідності розчину пропорційне концентрації утвореного карбонату амонію, яка дорівнює концентрації карбаміду, що прореагував – C_x . Отже, $C_x = \text{const}(\chi_{\tau} - \chi_0)$, де χ_{τ} і χ_0 – питомі електропровідності розчину в момент часу τ і $\tau = 0$ відповідно. Коли реакція закінчиться, збільшення електропровідності буде пропорційне вихідній концентрації карбаміду: $C_0 = \text{const}(\chi_{\infty} - \chi_0)$, де χ_{∞} – електропровідність при

$\tau = \infty$, тобто коли реакція закінчилась. Підставивши у рівняння для константи швидкості першого порядку $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x}$ вирази для C_0 та C_x , маємо:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\chi_{\infty} - \chi_0}{\chi_{\infty} - \chi_{\tau}}. \quad (5.9)$$

Величину χ_0 експериментально визначити важко, оскільки між початком реакції та моментом першого вимірювання завжди буде певний інтервал часу. Але, переписавши рівняння (5.9) у вигляді

$$\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau}) = \ln(\chi_{\infty} - \chi_0) - k\tau,$$

отримаємо лінійну залежність $\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau}) = f(\tau)$ та визначаємо кутовий коефіцієнт побудованої прямої, який дорівнює константі швидкості даної реакції.

Величина χ_{∞} розраховується за формулою (5.8), в яку підставляють значення опору розчину повністю гідролізованого карбаміду при температурі дослідів (R_{∞}).

Контрольні питання до лабораторної роботи № 5

1. Дати визначення швидкості реакції.
2. Від яких факторів та яким чином залежить швидкість реакції?
3. Які хімічні властивості карбаміду дозволяють вивчати кінетику його розкладання кондуктометричним методом?
4. Як змінюється у часі електропровідність розчину карбаміду? Чому?
5. Сутність компенсаційного методу вимірювання електропровідності.
6. Що таке "константа швидкості реакції"? Який її фізичний зміст?
7. Що таке стала комірки та як вона визначається?
8. Записати закон діючих мас для реакції розкладання карбаміду.

Лабораторна робота № 6

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Мета роботи – визначити методом вимірювання електропровідності константу дисоціації слабкої кислоти.

Електричний опір (R) будь-якого провідника прямо пропорційний його довжині l і зворотно пропорційний площі поперечного перерізу провідника S :

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (6.1)$$

де ρ – питомий опір провідника (Ом·м).

Величина, обернена питомому опору, називається *питомою електропровідністю* χ (Ом⁻¹·м⁻¹):

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (6.2)$$

У випадку розчинів електролітів величину $\frac{l}{S}$ називають *сталю посудини* для вимірювання електропровідності K (м⁻¹). Таким чином, визначивши сталу посудини K і вимірявши опір досліджуваного розчину R , можна розрахувати його питому електропровідність:

$$\chi = \frac{K}{R}. \quad (6.3)$$

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	–

Еквівалентна електропровідність зв'язана з питомою співвідношенням:

$$\lambda = \frac{\chi}{c \cdot 1000}, \quad (6.4)$$

де c – концентрація електроліту (в моль/дм³).

Відповідно до закону незалежного руху іонів (закон Кольрауша):

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (6.5)$$

де λ^0 – еквівалентна електропровідність розчину електроліту при нескінченному розбавленні (Ом⁻¹·м²·моль-екв⁻¹);

λ_+^0 і λ_-^0 – електропровідності катіона та аніона при нескінченному розбавленні.

Значення λ_+^0 і λ_-^0 наведені у довідковій літературі.

У випадку розчину слабкого електроліту співвідношення $\frac{\lambda}{\lambda^0}$ визначає ступінь електролітичної дисоціації:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}. \quad (6.6)$$

Вимірювання електропровідності і визначення ступеня дисоціації дозволяє за законом розведення Оствальда розрахувати константу дисоціації слабкого електроліту. Для бінарного електроліту:

$$K_D = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (6.7)$$

Хід роботи

1. Зібрати схему для вимірювання опору розчинів.

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. 6.1). 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 .

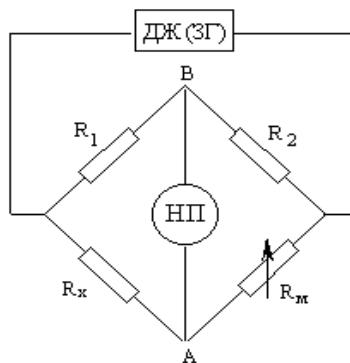


Рис. 6.1. Схема для кондуктометричних вимірювань: ДЖ(ЗГ) – джерело живлення (звуковий генератор); НП – нуль-прилад; R_m – градуйований змінний опір; R_x – опір, який вимірюють

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, яка при рівновазі стягується в пряму лінію. Передня панель реохордного моста показана на рис. 6.2.

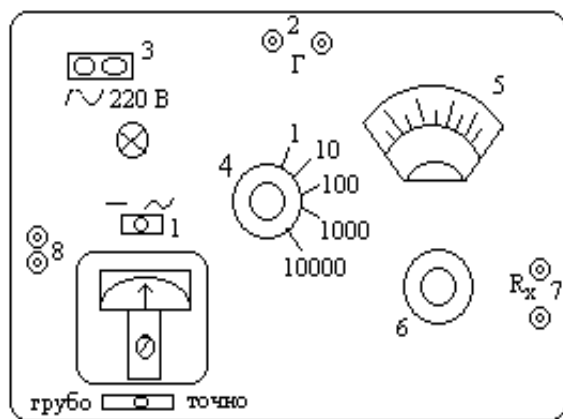


Рис. 6.2. Передня панель реохордного моста:
 1 – перемикач живлення;
 2 – клеми підключення осцилографа;
 3 – клеми мережі змінного струму;
 4 – декадний перемикач плеча порівняння;
 5 – шкала реохорда;
 6 – верньєр реохорда;
 7 – клеми підключення посудини;
 8 – клеми підключення звукового генератора

Складають схему для вимірювання опору розчинів. Генератор і осцилограф вмикають у мережу ~220 В, далі вмикають тумблери "Сеть". При правильному налаштуванні через 2-3 хв на екрані осцилографа з'являється сигнал у вигляді однієї або декількох синусоїд, які перетинаються.

2. У посудину для вимірювання електропровідності з платиновими електродами залити 20 мл 0,02 н. розчину KCl і виміряти опір цього розчину – R_{KCl} . Для цього її приєднують до клем R_x (позиція 7 на рис. 6.2). Перемикач живлення 1 встановлюють у позицію "-". За допомогою декадного перемикача 4 та верньєра реохорда 6 урівноважують міст (тобто виводять переміннострумовий сигнал – синусоїду – на екрані осцилографа до мінімального значення амплітуди – прямої лінії). Величина опору розчину дорівнює *добутку* показань на шкалі реохорда 5 та декадного перемикача 4. Вимірювання опору повторити 3-4 рази.

Після закінчення вимірювань перемикач 1 повертають у вихідне (середнє) положення.

3. Вилити розчин KCl, ретельно промити посудину дистильованою водою, залити 20 мл 0,1 н. розчину оцтової кислоти HAc і виміряти його електричний опір.

4. Після вимірювання опору розчин електроліту з посудини поділити на 2 частини по 10 мл. До однієї додати 10 мл дистильованої води, перемішати і виміряти опір цього розбавленого розчину.

5. Використати інші 10 мл розчину для визначення концентрації кислоти. Для цього провести титрування проб (зробити 2 проби по 5 мл) розчином гідроксиду натрію у присутності індикатора фенолфталеїну.

6. Повторити ще 2-3 рази послідовне розбавлення розчину з посудини, вимірювання його опору і концентрації.

8. Обчислити сталу посудини за формулою:

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

Питому електропровідність χ_{KCl} для 0,02 н. розчину KCl при температурі дослідів взяти з довідника.

9. За результатами титрування визначити концентрації розчинів.

10. Розрахувати питому електропровідність всіх розчинів (рівняння (6.3)).
 11. Обчислити еквівалентну електропровідність цих розчинів (рівняння (6.4)).
 12. Визначити еквівалентну електропровідність при нескінченному розведенні оцтової кислоти, користуючись табличними даними і рівнянням (6.5).
 13. Обчислити ступінь дисоціації слабого електроліту (рівняння (6.6)) і константу дисоціації слабого електроліту (рівняння (6.7)).
- Всі дані оформити у вигляді таблиць.

Таблиця 6.1

Результати дослідів та розрахунків при визначенні електропровідності розчину слабого електроліту

НАс						
$c, \text{моль/дм}^3$	$R, \text{Ом}$	$\chi, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\lambda, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв}^{-1}$	$\lambda^0, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв}^{-1}$	α	K_d

Контрольні питання до лабораторної роботи № 6

1. Що таке "електролітична дисоціація"?
2. Які бувають види електролітів та чим вони відрізняються один від одного?
3. Що таке ступінь дисоціації, константа дисоціації?
4. Що називають питомою та еквівалентною електропровідністю розчинів електролітів? Запишіть рівняння, яке зв'язує ці величини.
5. Як залежить питома та еквівалентна електропровідність від природи електроліту, його концентрації та температури?
6. Що таке еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні? Запишіть рівняння закону незалежного руху іонів.
7. Як зв'язані електропровідність зі ступенем дисоціації слабого електроліту?
8. Наведіть та поясніть принципову схему вимірювання опору розчинів.
9. Що таке стала посудини та як її визначити?

Лабораторна робота № 7

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 якого 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, який являє собою сукупність експериментальних методів визначення температури, при якій у рівноважній системі змінюється число фаз.

На рис. 7.1 наведено спосіб побудови діаграми стану (діаграми плавкості). На рис. 7.1,а наведені криві охолодження (залежності температура-час), за якими побудована діаграма плавкості (рис. 7.1,б) **двокомпонентної системи з безмежною розчинністю компонентів у рідкому і взаємною нерозчинністю у твердому станах (системи двох неізоморфних речовин).**

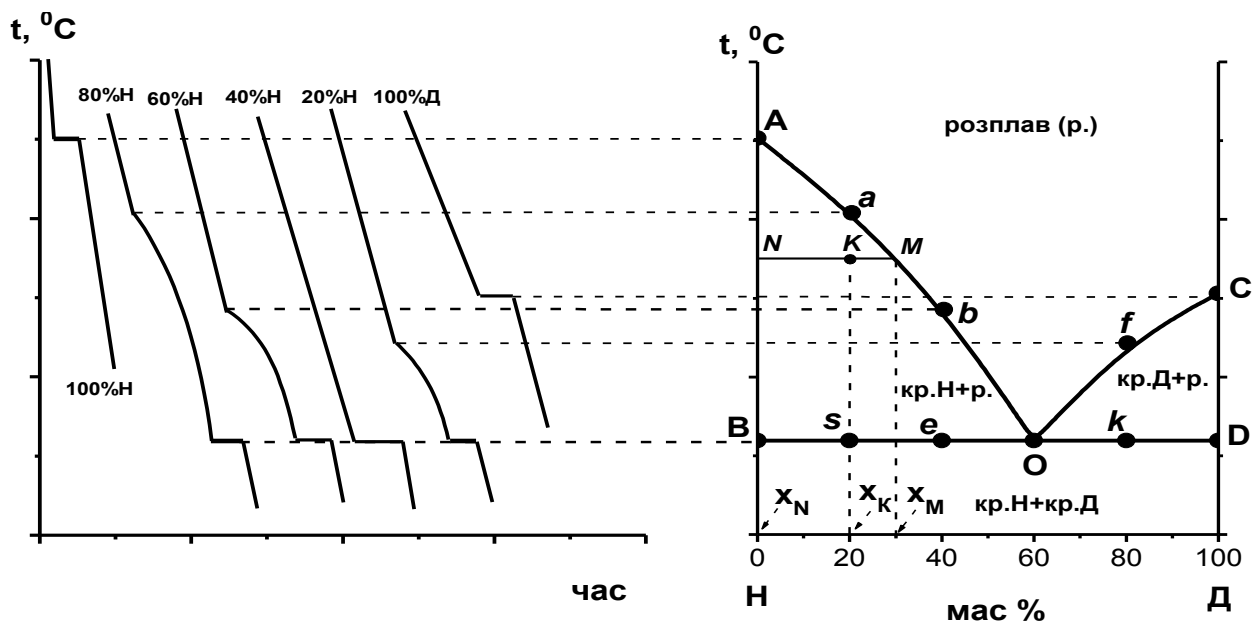


Рис. 7.1. Побудова за кривими охолодження діаграми плавкості двокомпонентної системи

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 кристалізуватись. 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. 3.7,б). 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, яка 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. 3.7,а, 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. 3.7,б) 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 твердої 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, яка на 5-10 градусів більша 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 7.1.

Таблиця 7.1

Час, хв	Температура системи, °C					
	100 мас. % нафталі- ну	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 № 7

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, які конгруентно плавляться; г) з двома хімічними сполуками, які 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.

ПЕРЕЛІК КОНТРОЛЬНИХ ЗАПИТАНЬ

1. Сформулюйте перший закон термодинаміки та запишіть його математичний вираз. Які величини в цих рівняннях є функціями стану?
2. Як розрахувати роботу розширення ідеальних газів в ізобаричних, ізотермічних або адіабатичних умовах?
3. Розповісти, як визначити тепловий ефект хімічної реакції на основі теплот утворення або теплот згоряння.
4. Як впливає температура на тепловий ефект хімічної реакції?
5. Застосовується чи ні закон Гесса до процесів фазових і агрегатних перетворень, процесів розчинення і розведення?
6. Як обчислити дійсну і середню теплоємність газів, рідин і твердих тіл за будь-якої температури?
7. Як обчислити кількість теплоти, необхідної для нагрівання одиниці маси речовини від T_1 до T_2 ?
8. Як обчислити зміну ентропії в різних процесах зміни параметрів стану, агрегатних і фазових перетвореннях, утворенні розчинів, змішуванні газів та хімічних реакціях?
9. Як визначити зміну енергії Гіббса ΔG хімічної реакції за будь-якої температури її перебігу?
10. Який термодинамічний потенціал слід обрати, щоб за його зміною визначити напрямок перебігу хімічної реакції в ізобарно-ізотермічних або ізохорно-ізотермічних умовах?
11. Як пов'язані максимальна корисна робота та зміна енергії Гіббса ΔG в ізобарно-ізотермічних або зміна енергії Гельмгольца в ізохорно-ізотермічних умовах?
12. Що таке хімічна рівновага? Якою величиною вона характеризується? K° , K_p і K_c . Фактори, які впливають на їх величину.
13. Як впливає температура, тиск і присутність інертних газів на вихід продукту хімічної реакції?
14. Як визначити направленість довільного процесу при заданих умовах існування системи?
15. Який зв'язок існує між зміною енергії Гіббса (Гельмгольца), константою рівноваги, початковим тиском (концентрацією) похідних речовин і продуктів реакції при заданій температурі? Вивести формулу ізотерми хімічної реакції.
16. Як на основі експериментальних даних визначити константу рівноваги хімічної реакції при будь-яких температурах?
17. Як обчислити тепловий ефект реакції за значеннями двох констант рівноваги при двох температурах?
18. Які існують критерії для визначення спрямованості довільного перебігу та рівноваги фізико-хімічних процесів?
19. Як визначити зміну енергії Гіббса ΔG хімічної реакції за будь-якої температури її перебігу?

20. Дати оцінку впливу температури і тиску на зміну енергії Гіббса і Гельмгольца речовини в газоподібному, рідкому і твердому станах.
21. Що таке хімічний потенціал? Від яких чинників і як він залежить? Напишіть належні рівняння.
22. Що таке хімічна рівновага? Що таке константа рівноваги? Сформулюйте закон діючих мас.
23. Що є критерієм напрямку хімічної реакції? Яка термодинамічна умова досягнення рівноважного стану?
24. Запишіть і проаналізуйте рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа.
25. Поясніть і проаналізуйте рівняння ізотерми хімічної рівноваги і рівноважного виходу продукту реакції з використанням таблиць стандартних термодинамічних величин.
26. Поясніть, як і чому впливає підвищення температури на величину константи рівноваги? (Аналіз рівняння ізобари-ізохори Вант-Гоффа).
27. Чому при значному підвищенні тиску K_p змінює своє значення?
28. Які чинники та як впливають на рівноважний вихід продукту реакції?
29. Які чинники та як впливають на зсув хімічної рівноваги?
30. Що називається фазою, компонентом, ступенем вільності? Навести висновок і проаналізувати правило фаз Гіббса.
31. Як визначити тиск насиченої пари рідини при заданій температурі і температуру кипіння при заданому тиску?
32. Як змінюється температура кипіння при заданому тиску? Відповідь обґрунтуйте.
33. Навести і проаналізувати рівняння Клапейрона-Клаузіуса.
34. Що таке діаграма стану? Наведіть схематично діаграму стану води та поясніть її.
35. Що таке розчини? Їх класифікація.
36. Сформулюйте закон Рауля і висновки з нього. Як залежить тиск насиченої пари розчину від концентрації нелеткої речовини при заданій температурі?
37. Як визначити розчинність газу при заданому тиску? Яким законом виражається ця залежність? При яких умовах розчинність газу описується рівнянням Генрі?
38. Вплив температури на розчинність газу.
39. Сформулювати перший і другий закон Коновалова. Пояснити ці закони на діаграмах: склад – температура кипіння і склад – тиск.
40. У чому полягає проста перегонка і ректифікація? Пояснити різницю цих видів перегонки на діаграмі склад – температура кипіння.
41. Рідини, обмежено розчинні одна в одній. Навести діаграми температура – склад і пояснити їх.
42. Рідини, практично нерозчинні. Як знайти витрату водяної пари на перегонку речовини?
43. Питоме та еквівалентне електропровідність. Їх залежність від концентрації і температури.
44. Експериментальні методи дослідження електропровідності електролітів. Кондуктометрія.

45. Визначення ступеня дисоціації і константи дисоціації слабого електроліту.
46. Електроди 1-го, 2-го роду, газові та окисно-відновні. Навести приклади і записати рівняння Нернста для них.
47. Експериментальні методи визначення ЕРС. Потенціометрія.
48. Типи гальванічних елементів.
49. Термодинаміка гальванічного елемента. Як обчислити термодинамічні характеристики ΔG , ΔH , ΔU , ΔA , ΔS хімічної реакції, що перебігає в гальванічному елементі? Як розрахувати константу рівноваги цієї реакції?
50. Методи вимірювання та обчислення рН розчину на основі даних потенціометричних вимірювань.
51. Основні поняття і визначення кінетики: швидкість, константа швидкості, молекулярність, порядок, енергія активації.
52. Постулати кінетики. Диференційні кінетичні рівняння для реакцій різних типів (простих і складних).
53. Аналіз інтегральних форм кінетичних рівнянь і методи визначення кінетичних параметрів реакції (порядок, швидкість, енергія активації, константа швидкості, час напівперетворення).
54. Як впливає температура на швидкість хімічних реакцій? Запишіть правило Вант-Гоффа та рівняння Арреніуса. Енергія активації.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Стромберг А.Г., Сёмченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1988.
2. Физическая химия: Учебное пособие для вузов / Под ред. Краснова К.С. – М.: Высш. шк., 1982. – 687 с.
3. Кондратьев С.Н. Краткий курс физической химии. – М.: Высш. шк., 1978. – 268 с.
4. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 526 с.
5. Киселёва Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1983. – 456 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.С., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.
7. Ерёмин Е.М. Основы химической термодинамики. – М.: Высш. шк., 1978. – 391 с.
8. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высш. шк., 1988. – 382 с.