

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

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ
З ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ»
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ
133 – «ГАЛУЗЕВЕ МАШИНОБУДУВАННЯ»
II ТА III КУРСІВ ДЕННОЇ І ЗАОЧНОЇ ФОРМ НАВЧАННЯ

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії.
Протокол № 1 від 31.08.2017

Методичні вказівки до лабораторних занять з дисципліни «Фізична хімія» для студентів спеціальності 133 – Галузеве машинобудування II та III курсів денної і заочної форм навчання / Укл. В.О. Книш, Д.В. Гиренко. – Д.: ДВНЗ УДХТУ, 2018. – 32с.

Укладачі: В.О. Книш, канд. хім. наук
Д.В. Гиренко, канд. хім. наук

Відповідальний за випуск О.Б. Веліченко, д-р хім. наук

Навчальне видання

Методичні вказівки

до лабораторних занять з дисципліни «Фізична хімія» для студентів спеціальності 133 – Галузеве машинобудування II та III курсів денної і заочної форм навчання

Укладачі: КНИШ Валентина Олександрівна
ГИРЕНКО Дмитро Вадимович

Редактор О.Г. Нефедова
Комп'ютерна верстка О.Г. Нефедова

Підписано до друку 20.02.18. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов. друк. арк. 1,35. Обл.-вид. арк. 1,4. Тираж 100 прим. Зам. № 391.
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015.

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

Редакційно-видавничий відділ

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ	5
Лабораторна робота № 1	7
Визначення теплоти пароутворення рідини	7
Лабораторна робота № 2	12
Визначення теплоти дисоціації слабкого електроліту	12
Лабораторна робота № 3	17
Вивчення взаємної розчинності в двокомпонентній системі.....	17
Лабораторна робота № 4	19
Вимірювання ЕРС та електродних потенціалів.....	19
Лабораторна робота № 5	22
Вивчення кінетики реакції гідролізу карбаміду.....	22
Перелік контрольних запитань з курсу «Фізична хімія».....	27
Список рекомендованої літератури.....	29
ДОДАТОК 1	30
Приклад оформлення лабораторної роботи.....	30

ВСТУП

Завдання лабораторного практикуму з дисципліни «Фізична хімія» – формування у студентів розуміння фізико-хімічних процесів, опанування студентами навичок проведення експериментів та фізико-хімічних розрахунків, опанування фізико-хімічного підходу 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, що 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.

1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

Тиск та його види

Тиск – фізична величина, яка чисельно дорівнює силі, що діє на одиницю площі поверхні тіла та діє за напрямом зовнішньої нормалі до цієї поверхні. Тиск позначається латинською літерою P . За означенням $P=F/S$, де S – площа поверхні, на яку діє сила, а F – складова цієї сили, нормальна (перпендикулярна) до поверхні.

Тиск – скалярна величина, отже не залежить від напрямку. Загальнішим поняттям, ніж поняття тиску, є поняття напруження. В анізотропних середовищах деформація залежить від напрямку прикладеної сили, тому для опису дії сили в таких середовищах використовується інша величина: тензор механічних напружень. Тому поняття тиску найкраще характеризує пружні властивості газів і рідин.

У системі СІ тиск вимірюється у паскалях ($1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ кг/(м}\cdot\text{с}^2)$). На практиці застосовуються одиниці тиску, кратні 1 Па, які утворюються додаванням до назви Паскаль приставок: кілопаскаль (кПа) $1 \text{ кПа} = 1\cdot 10^3 \text{ Па}$, мегапаскаль (МПа) $1 \text{ МПа} = 1\cdot 10^6 \text{ Па}$, гігапаскаль (ГПа) $1 \text{ ГПа} = 1\cdot 10^9 \text{ Па}$.

Іншими популярними одиницями вимірювання тиску є бар ($1 \text{ бар} = 1\cdot 10^5 \text{ Па}$), міліметр ртутного стовпа ($1 \text{ мм.рт.ст.} = 133,322 \text{ Па}$), торр ($1 \text{ торр} = 1 \text{ мм.рт.ст.} = 133,322 \text{ Па}$),

Тиск – одна із найважливіших термодинамічних величин. Це інтенсивна термодинамічна змінна, тобто значення тиску не залежить від розмірів термодинамічної системи. У стані термодинамічної рівноваги за законом Паскаля тиск однаковий у всіх точках системи.

При порівнянні значень двох тисків одне з них приймається за початок відліку їх різниці. За цією ознакою розрізняють такі види тисків.

Абсолютний тиск ($P_{\text{абс}}$) – це тиск, для вимірювання якого за початок відліку беруть тиск, що дорівнює нулю (теоретично — від абсолютного вакууму). За початок відліку абсолютного тиску у земних умовах приймають тиск усередині посудини, з якої повністю видалене повітря. Тільки абсолютний тиск є параметром стану термодинамічної системи і тільки абсолютний тиск в Па використовують у всіх формулах в термодинаміці. Визначається абсолютний тиск як сума барометричного та манометричного тисків, або як різниця барометричного та вакууметричного тисків. Абсолютний тиск не може приймати негативні значення.

Атмосферний (барометричний) тиск ($P_{\text{б}}$) – тиск, створюваний масою повітряного стовпа земної атмосфери. Його значення залежить від висоти місцевості над рівнем моря, географічної широти та метеорологічних умов. Вимірюють барометрами.

Надлишковий тиск (P) – різниця між абсолютним і тиском навколишнього середовища, найчастіше – барометричним (атмосферним) тиском. Вимірюють манометрами.

Для газових сумішей застосовується спеціальний термін – *парціальний тиск* – абсолютний тиск одного з компонентів газової суміші. Сума

парціальних тисків всіх компонентів газової суміші дорівнює абсолютному тиску суміші газів.

Розрідження – тиск в системі, менший за атмосферний. Вимірюють вакууметрами.

З урахуванням специфіки кожного з видів тиску вимірювання тиску газів і рідин виконується за допомогою манометрів, дифманометрів, вакууметрів, атмосферного тиску – барометрами.

Температура та її вимірювання.

Температура – є одним з макроскопічних параметрів системи. Розміри макроскопічних тіл в багато разів перевищують розміри атомів. Всі навколишні тіла, від стола або газу всередині м'ячика до піщинки є макроскопічними тілами. Величини, що характеризують стан макроскопічних тіл без урахування їх молекулярної структури, називають макроскопічними параметрами. До них відносять: об'єм, тиск, температуру, концентрацію частинок, масу, щільність і т. д. Температура є одним з найбільш важливих макроскопічних параметрів.

Температура – характеристика теплової рівноваги системи. Тепловою або термодинамічною *рівновагою* називається такий стан де всі макроскопічні параметри залишаються незмінними. Це означає, що не змінюється об'єм і тиск в системі, не відбуваються фазові перетворення, не змінюється температура. Однак мікроскопічні процеси при тепловій рівновазі не припиняються: швидкість молекул змінюється, вони рухаються, стикаються. Відомо, що для того, щоб визначити температуру середовища потрібно помістити в це середовище термометр і зачекати доки температура, доти поки не прийме значення, що дорівнює температурі середовища. Іншими словами, потрібен якийсь час, щоб встановилася тепла рівновага між середовищем і термометром.

Якщо два тіла мають однакову температуру, то між ними не відбувається теплопередачі (стан теплової рівноваги), якщо різну – відбувається теплообмін, і енергія у вигляді теплоти передається від гарячого тіла до менш гарячого до повного вирівнювання температури.

Вимірювання температури ґрунтується на залежності будь-якої фізичної величин (наприклад об'єму) від температури. Ця залежність і використовується в температурній шкалі *термометра* – пристрою для вимірювання температури.

На даний час температуру вимірюють в декількох температурних шкалах:
– абсолютна шкала температур (шкала Кельвіна);
– шкала Цельсія.

Поняття абсолютної температури було введено Уільямом Томсоном (Кельвіном), у зв'язку з чим шкалу абсолютної температури називають шкалою Кельвіна. Одиниця абсолютної температури — кельвін (К).

Шкала Цельсія була запропонована Андерсом Цельсієм у 1742 р. За нуль температури була прийнята температура плавлення льоду, а за 100 °С температура кипіння води при стандартному тиску. Один градус в шкалі Цельсія відповідає одному градусу в абсолютній шкалі температур. Температура за шкалою Цельсія (t , °С) виражається у вигляді зв'язку з абсолютною температурою (T , К), який має вигляд: $T=273+t$.

Лабораторна робота № 1

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 інший фазовий стан. Такий процес називається фазовим перетворенням. Виділяють наступні фазові перетворення:

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

Процеси плавлення, випаровування, сублімації перебігають з поглинанням тепла та є **ендотермічними** ($\Delta H > 0$), а процеси кристалізації, конденсації та десублімації супроводжуються виділенням тепла та є **екзотермічними** ($\Delta H < 0$).

Процес фазового перетворення може перебігати як у рівноважних, так і у не рівноважних умовах. Якщо, наприклад, вода випаровується із незачиненої склянки, то такий процес фазового перетворення буде перебігати у не рівноважних 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 ($P_{0,1}$).

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

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

де ΔH – теплота фазового перетворення, що 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. 1.1).

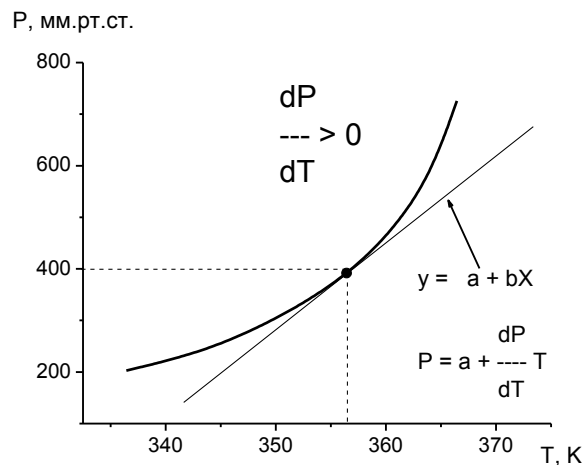


Рис. 1.1 – Залежність тиску насиченої пари рідини від температури або температури її кипіння від зовнішнього тиску

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 (рис. 1.2 та 1.3, лінії ОА, ОВ, ОС). Якщо $\frac{dP}{dT} < 0$, то зі збільшенням тиску температура фазового переходу зменшується (рис. 1.3, лінія ОА).

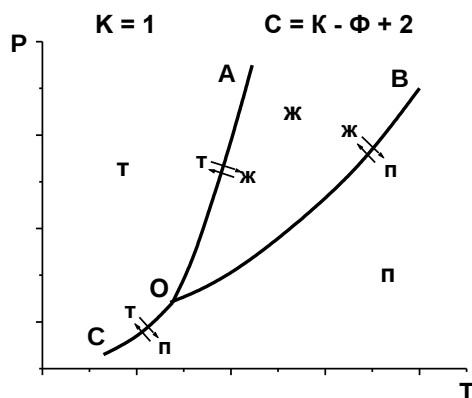


Рис. 1.2

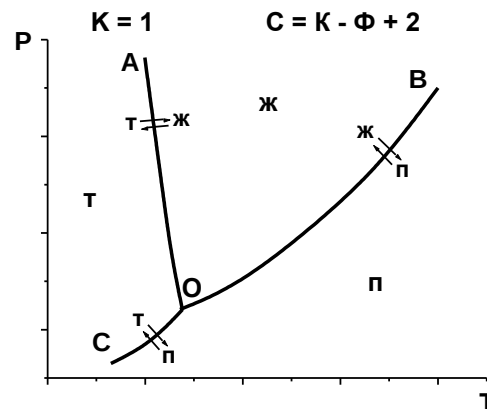


Рис. 1.3

Умови кипіння рідини – рідина починає кипіти, коли тиск її насиченої пари дорівнюватиме зовнішньому тиску.

Для процесів пароутворення – конденсації та 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

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

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

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \quad (1.3)$$

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

Якщо рівняння (1.2) проінтегрувати невизначеним інтегралом, то одержуємо інтегральне рівняння Клапейрона-Клаузіуса у лінійному вигляді:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (1.4)$$

Наведеним рівнянням користуються при визначенні теплоти фазових переходів графічним методом. Для цього експериментальні дані залежності температури, наприклад, кипіння від тиску надають у графічному вигляді в так званих лінійних координатах. Якщо порівняти рівняння прямої лінії $y = ax + b$ з рівнянням (1.4), то зрозуміло що необхідно надавати експериментальні дані для одержання лінійної залежності в координатах: $\ln P - \frac{1}{T}$ (рис. 1.4), 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.

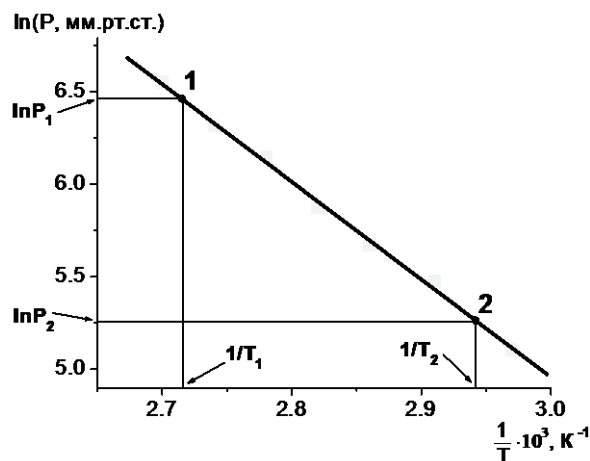


Рис. 1.4 – Залежність тиску насиченої пари від температури в лінійних координатах рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Хід роботи

1. У склянку набираємо 40–50 см³ досліджуваної рідини (вода) та отвір замикаємо пробкою з термометром, обгорнутим шаром вати.

2. Ознайомлюємося з установкою (див. рис. 1.5) 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 доки рідина закипить.

5. Як тільки температура кипіння перестала змінюватись, заносимо її значення та показники манометра H_1 і H_2 до таблиці 1.1.

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 1.1:

Таблиця 1.1

№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T, \text{K}^{-1}$	$H_1, \text{мм}$	$H_2, \text{мм}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	$\ln(P, \text{мм рт. ст.})$

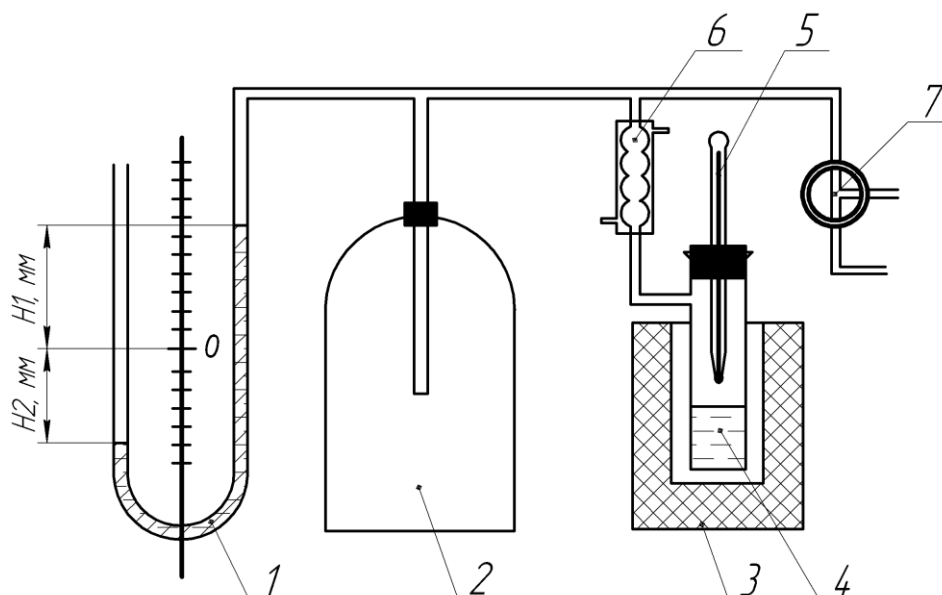


Рис. 1.5 – Схема установки для визначення теплоти паротворення рідини:
 1 – ртутний манометр; 2 – компенсаційна ємність (для підтримання сталого тиску під час кипіння); 3 – електричний нагрівач; 4 – склянка з досліджуваною рідиною; 5 – термометр; 6 – зворотній холодильник; 7 – триходовий кран

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:

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.

При графічному способі значення $\ln P$ 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 вісі, і знаходимо координати обраних точок (рис. 1.4).

Знаходимо похідну таким чином:

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

В свою чергу похідна дорівнює

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

Звідки обчислюємо значення молярної теплоти пароутворення води:

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

Розраховуємо питому теплоту пароутворення води та зміну ентропії:

$$\Delta H_{\text{пит}} = \frac{\Delta H}{M} , \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} . \quad (1.9)$$

Контрольні запитання та задачі до лабораторної роботи № 1

1. Які повинні виконуватися 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 № 2

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, що дисоціюють за схемою



константа рівноваги (константа електролітичної дисоціації)

$$K_d = \frac{[A^{n+}] \cdot [B^{n-}]}{[AB]}, \quad (2.2)$$

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

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}, \quad (2.3)$$

Для слабких електролітів ступінь дисоціації можна розрахувати за співвідношенням

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}, \quad (2.4)$$

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

Згідно з законом незалежного руху Кольрауша

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (2.5)$$

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, що присутні в розчині, і залишаються незмінними при сталій температурі.

Еквівалентну електропровідність розраховують за формулою

$$\lambda = \frac{\chi}{C \cdot 1000}, \quad (2.6)$$

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 , що пов'язаний з питомою електропровідністю співвідношенням:

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S}; \quad R = \frac{K}{\chi}; \quad \chi = \frac{K}{R}, \quad (2.7)$$

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 на:

$$\ln K_{\text{д}} = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{дис.}}}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (2.8)$$

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:

$$\ln \frac{K_{\text{д},2}}{K_{\text{д},1}} = \frac{\Delta H_{\text{дис.}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.9)$$

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 н. розчин KCl. Комірку для вимірювання електропровідності ретельно промивають, ополіскуючи її не менше як тричі бідистилятом, а потім трьома порціями досліджуваного розчину. Після цього в комірку наливають 20–25 мл 0,02 н. KCl, термостатують, а потім вимірюють загальний опір розчину. За його значенням та питомою електропровідністю розчину калій хлориду (таблиця 2.1) обчислюють згідно з (2.7) сталу комірки:

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

Таблиця 2.1

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 .

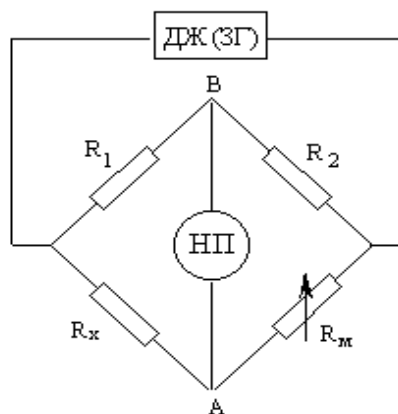


Рис. 2.1 – Схема для кондуктометричних вимірювань: ДЖ(ЗГ) – джерело живлення (звуковий генератор); НП – нуль-прилад; R_m – градуйований змінний опір; R_x – опір, який вимірюють

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, що 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. 2.1).
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.
6. Послідовно виміряти опір розчину слабого електроліту при двох фіксованих температурах за вказівкою викладача, наприклад, 20 та 30°C.
7. Обчислити питому та еквівалентну електропровідності, іонні електропровідності при нескінченному розведенні та граничну електропровідність, ступінь та константу дисоціації слабого електроліту при обраних температурах за схемою

$$\text{при } T_1: R_1 \rightarrow \chi_1 \rightarrow \lambda_1 \rightarrow \alpha_1 \rightarrow K_{д,1}$$

$$\text{при } T_2: R_2 \rightarrow \chi_2 \rightarrow \lambda_2 \rightarrow \alpha_2 \rightarrow K_{д,2}$$

8. Результати розрахунків занести до таблиці 2.2.
9. Обчислити теплоту дисоціації за рівнянням ізобари Вант Гоффа для двох температур (2.9).

Таблиця 2.2

Результати кондуктометричних вимірювань

Електроліт _____.

t°C	T, K	χ Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	λ м ²	λ_{0+} м ²	λ_{0-} м ²	α	К _д
			Ом · моль	Ом · моль	Ом · моль		

Контрольні запитання та задачі до лабораторної роботи № 2

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 комірки? Який фізичний зміст має ця величина? Як її визначити?

5. Чи має значення об'єм розчину, взятий 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.

Лабораторна робота № 3

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 зі зростанням 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 яких 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, що 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 ліквіації) до таблиці 3.1. 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 3.1

Склад рідини в пробірці, % фенолу	Температура ліквіації, °C ($T\uparrow$)	Температура розшарування, °C ($T\downarrow$)	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 ліквіації для завдань № 1 та № 2 визначають їх склад. Для цього на побудовану діаграму взаємної розчинності наноситься середня температура ліквіації, наприклад, для пробірки № 1. Таку температуру ліквіації 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. 3.1).

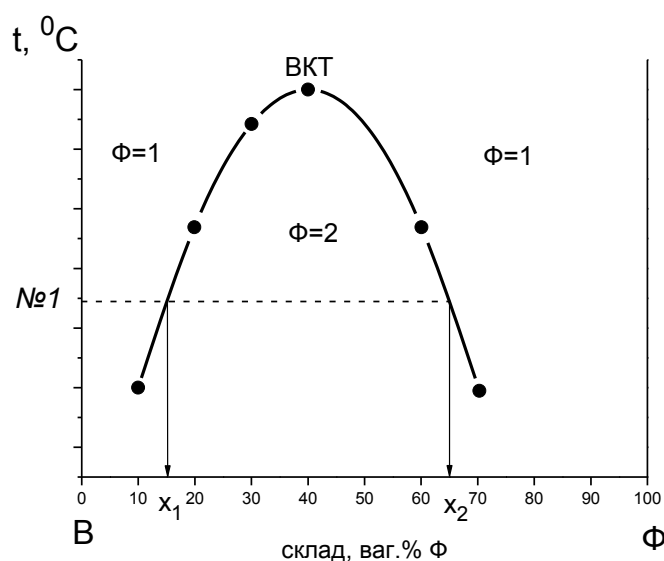


Рис. 3.1 – Діаграма взаємної розчинності двох обмежено розчинних рідин (діаграма ліквіації)

Контрольні запитання до лабораторної роботи № 3

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

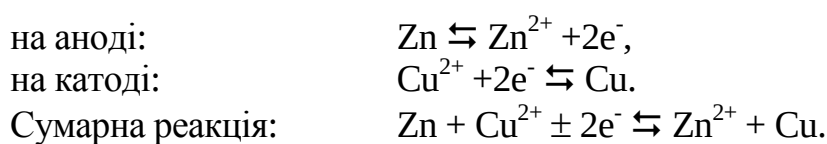
Лабораторна робота № 4 Вимірювання ЕРС та електродних потенціалів

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

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

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:



Потенціал цинкового електроду розраховують за рівнянням Нернста:

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

де $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0$ – 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 йонів цинку у розчині, моль/л;

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

Аналогічно розраховують потенціал мідного електрода:

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} = \varphi_{Cu^{2+}|Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{Cu^{2+}} \cdot \gamma_{Cu^{2+}}, \quad (4.2)$$

Електрорушійна сила (ЕРС) елемента Даніеля-Якобі:

$$E = \varphi_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi_{Zn^{2+}|Zn}$$

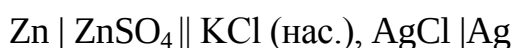
або

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

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 і 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



електрорушійна сила якого становить:

$$E = \varphi_{Ag|AgCl,Cl^-} - \varphi_{Zn^{2+}|Zn}.$$

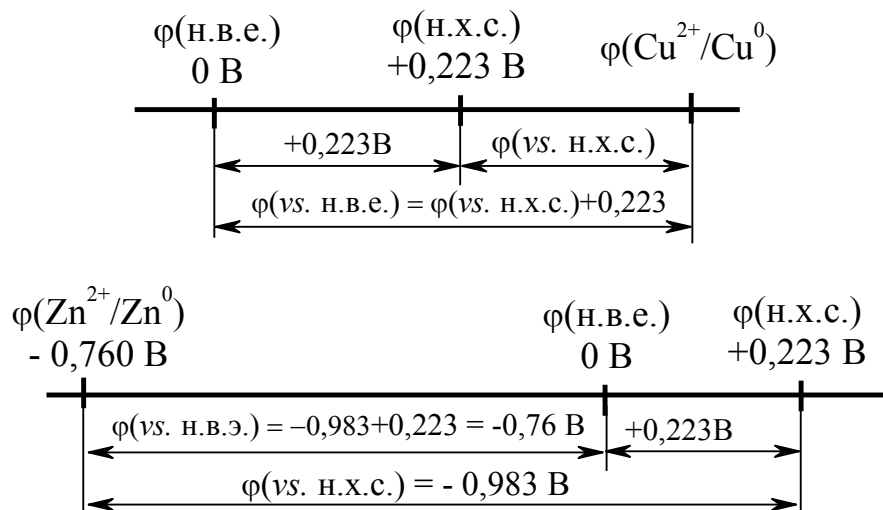
Вимірюючи ЕРС цього елемента (E) і знаючи потенціал насиченого хлорсрібного електрода ($\varphi_{Ag|AgCl,Cl^-} = +0,223V$ при температурі 25^0C), можна обчислити потенціал цинкового електрода.

Для визначення потенціалу мідного електрода складають електрохімічне коло $Ag | AgCl, KCl \text{ (нас.)} || CuSO_4 | Cu$, електрорушійна сила якого становить:

$$E = \varphi_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi_{Ag|AgCl,Cl^-}.$$

Вимірюючи ЕРС цього елемента, можна обчислити потенціал мідного електрода.

Перерахувати потенціали, які було виміряно відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння $\varphi(\text{vs. н.х.с.})$, у водневу шкалу $\varphi(\text{vs. н.в.е.})$ зручно за допомогою наступних схем:



Хід роботи

1. Для визначення ЕРС елемента Даніеля-Якобі складають гальванічне коло, використовуючи такі концентрації розчинів:

Розчини	Концентрація C , моль/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 їх 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 розімкнено. Проміжна посудина заповнюється насиченим розчином KCl (рис. 4.1).

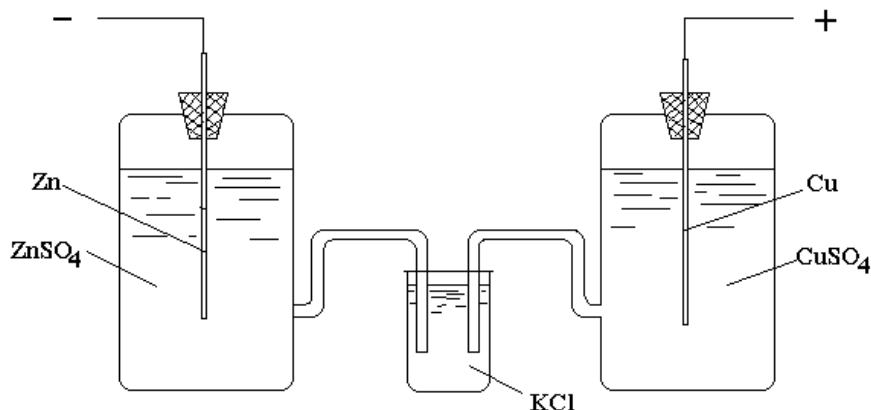


Рис. 4.1 – Гальванічний елемент Даніеля-Якобі

2. За допомогою високоомного вольтметра 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 та сульфату купруму брати відповідно до вказівки викладача).
4. Обчислити ЕРС, потенціали мідного і цинкового електродів за рівнянням Нернста (див. вище), використовуючи необхідні довідкові табличні дані. Оцінити відносну похибку вимірів. Занести всі отримані результати до таблиці.
5. Для всіх вивчених гальванічних кіл записати рівняння реакцій, що відбуваються на катоді та аноді, а також сумарну електрохімічну реакцію.

Контрольні запитання

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. Для чого потрібен нормальний елемент Вестона? Його будова та принцип роботи.
5. Що таке електроди порівняння? Наведіть декілька прикладів електродів порівняння, для кожного запишіть рівняння реакції та рівняння Нернста.
6. Електроди першого, другого роду, окислювально-відновні, газові. Наведіть для них рівняння Нернста.
7. Що таке дифузійний потенціал? Причини виникнення дифузійного потенціалу та методи його усунення при вимірюванні ЕРС.
8. Типи гальванічних елементів: хімічні та концентраційні (наведіть декілька прикладів, запишіть рівняння реакцій, що проходять у цих елементах).

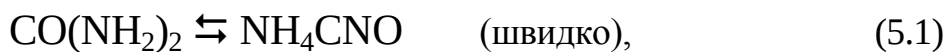
Лабораторная работа № 5 **Вивчення кінетики реакції гідролізу карбаміду**

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

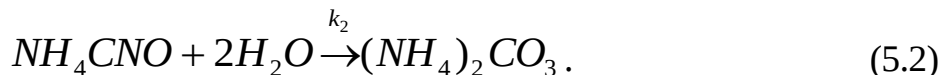
Вимірювання електропровідності (кондуктометрія) розчинів використовується для вивчення реакцій, під час перебігу яких змінюється концентрація електролітів. Наприклад, у реакції розкладу карбаміду у водному розчині утворюється карбонат амонію, і електропровідність зростає пропорційно до його концентрації. 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 °С, карбамід ізомеризується у ціанат амонію:



а потім йде практично необоротний гідроліз з утворенням карбонату амонію:



Ця стадія (5.2) 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 1–2 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 розкладу карбаміду. Таким чином, досліджуваний процес є реакцією першого псевдопорядку:

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

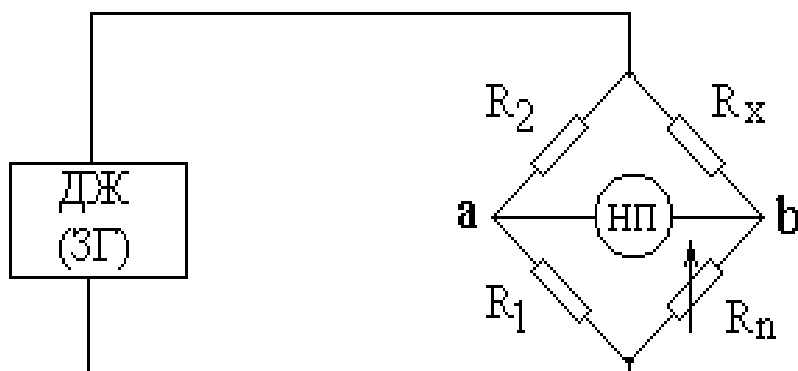


Рис. 5.1 – Схема для вимірювання опору розчинів:

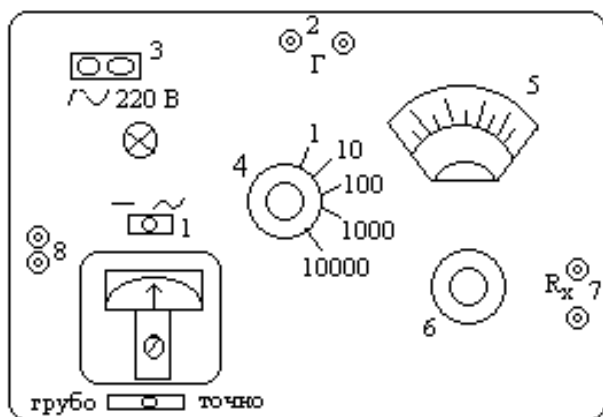
ДЖ (ЗГ) – джерело живлення (звуковий генератор); НП – нуль-прилад; R_x – опір, що вимірюється; R_n – градуирований змінний опір

Накопичення карбонату амонію, що має місце за мірою зростання ступеню гідролізу ціанату, веде до збільшення електропровідності розчину пропорційно кількості розкладеного карбаміду. Це дозволяє безперервно вивчати змінювання концентрації продукту реакції в часі 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. 5.1. 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 $R_n \cdot R_1 = R_x \cdot R_2$.

У даній роботі використовується реохордний міст типу Р-38, який живиться від звукового генератора ЗГ-33. У якості нуль-приладу використовують осцилограф. Передня панель реохордного мосту показана на рис. 4.2.



- 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

Рис. 4.2 – Передня панель реохордного мосту

Хід роботи

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

2. Складають схему для вимірювання опору розчинів. Генератор і осцилограф вмикають у мережу $\sim 220 \text{ В}$, далі вмикають тумблери «Сеть». При правильній настройці 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. 4.2). Перемикач живлення 1 встановлюють у позицію «—». За допомогою декадного перемикача 4 й 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 KCl при температурі досліджу взяти з довідника або скористатися наступним фрагментом довідникової таблиці:

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

Температура, °C	0	5	10	15	20	25	30
χ , $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2501	0,2765	0,3036

4. Зважують на терезах 3–5 г 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. 4.1.

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 °С). Посудину вміщують у термостат, і через 15–20 хв, необхідних для прогріву 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 кожному відповідну мить дослідження розраховують за формулою (4.8).

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 (6.9) 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

досліду (R_{∞}).

Контрольні запитання 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 розкладу 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 розкладу карбаміду.

Перелік контрольних запитань з курсу «Фізична хімія»

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, що 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. Що називається фазою, компонентом, ступенем вільності? Навести вивід і проаналізувати правило фаз Гіббса.

19. Як визначити тиск насиченої пари рідини при заданій температурі і температуру кипіння при заданому тиску?

20. Як змінюється температура кипіння при заданому тиску? Відповідь обґрунтуйте.

21. Навести і проаналізувати рівняння Клапейрона-Клаузіуса.

22. Що таке діаграма стану? Наведіть схематично діаграму стану води та поясніть її.

23. Що таке розчини? Їх класифікація.

24. Сформулюйте закон Рауля і висновки з нього. Як залежить тиск насиченої пари розчину від концентрації нелеткої речовини при заданій температурі?

25. Як визначити розчинність газу при заданому тиску? Яким законом виражається ця залежність? При яких умовах розчинність газу описується рівнянням Генрі?

26. Вплив температури на розчинність газу.

27. Сформулювати перший і другий закон Коновалова. Пояснити ці закони на діаграмах: склад – температура кипіння і склад – тиск.

28. У чому полягає проста перегонка і ректифікація? Пояснити різницю цих видів перегонки на діаграмі склад – температура кипіння.

29. Рідини, обмежено розчинні одна в одній. Навести діаграми температура – склад і пояснити їх.

30. Рідини, практично нерозчинні. Як знайти витрату водяної пари на перегонку речовини?

31. Питома та еквівалентна електропровідність. Їх залежність від концентрації і температури.

32. Експериментальні методи дослідження електропровідності електролітів. Кондуктометрія.

33. Визначення ступеня дисоціації і константи дисоціації слабого електроліту.

34. Електроди 1-го, 2-го роду, газові і окисно-відновні. Навести приклади і записати рівняння Нернста для них.

35. Експериментальні методи визначення ЕРС. Потенціометрія.

36. Типи гальванічних елементів.

37. 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?

38. Методи вимірювання та обчислення рН розчину на основі даних потенціометричних вимірювань.

39. Основні поняття і визначення кінетики: швидкість, константа швидкості, молекулярність, порядок, енергія активації.

40. Постулати кінетики. Диференційні кінетичні рівняння для реакцій різних типів (простих і складних).

41. Аналіз інтегральних форм кінетичних рівнянь і методи визначення кінетичних параметрів реакції (порядок, швидкість, енергія активації, константа швидкості, час напівперетворення).

42. 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., Каретникова 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. Еремин 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.

ДОДАТОК 1

Приклад оформлення лабораторної роботи

Лабораторна робота № ____

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ПАРОУТВОРЕННЯ РІДИНИ

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

ТЕОРІЯ

Молярна теплота пароутворення рідини – це кількість тепла необхідна для перетворення 1 моль рідини на 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, що 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 $\Delta V_M = V_{M, \text{г.}} - V_{M, \text{ж(т)}} \approx V_{M, \text{г.}}$, тому що $V_{M, \text{г.}} \gg V_{M, \text{ж(т)}}$. Якщо пара підкоряється рівнянню Менделєєва-Клапейрона, то рівняння Клапейрона-Клаузіуса можна записати в наступному вигляді:

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

Для визначення ж 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 насоау Камовського та навколишнього середовища.
 5. Перевіряємо систему на герметичність.
 6. Вмикаємо нагрівач та чекаємо, доки вода закипить.
 7. Як тільки температура кипіння перестала змінюватися, заносимо її значення та показники манометра до таблиці.
 8. Тимчасово по'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. Ступінчасто підвищуючи тиск заносимо нові дані до таблиці.
- Тиск у системі розраховуємо враховуючи атмосферний тиск, величина якого під час дослідження складала 750 мм рт. ст.:
- $$P = 750 - (H_1 + H_2), \text{ мм рт. ст.}$$

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 будуємо на міліметрівці залежності $P=f(T)$ і $\ln P=f(1/T)$.

Графічним шляхом визначаємо кутовий коефіцієнт побудованої прямої (похідну $\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}}$). Для цього на прямій вибираємо дві точки; із цих точок

опускаємо проекції на вісі і знаходимо їх координати. Знайдені координати точок 1 і 2 мають такі значення:

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

Знаходимо похідну:

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

У 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:

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

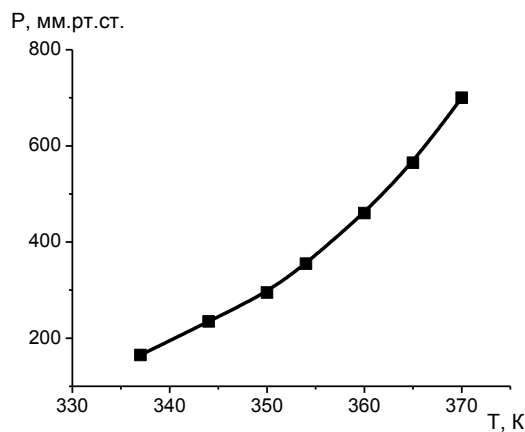


Рис. 1 – Залежність температури кипіння води від зовнішнього тиску або тиску насиченої пари води від температури

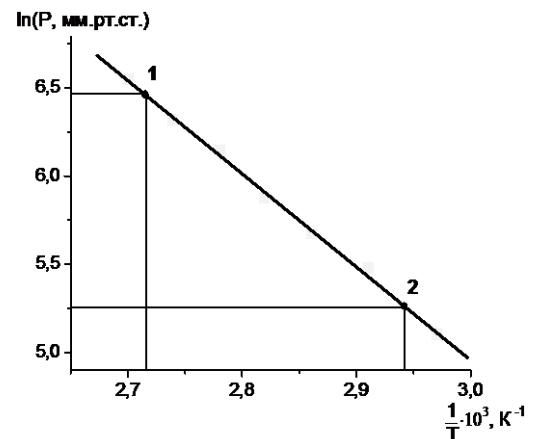


Рис. 2 – Залежність температури кипіння води від зовнішнього тиску в лінійних координатах рівняння Клапейрона-Клаузіуса

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).