

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

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ
З ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ»
ЗА ОСВІТНІМ РІВНЕМ «БАКАЛАВР»
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ
«133 ГАЛУЗЕВЕ МАШИНОБУДУВАННЯ»**

Дніпро 2023

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

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ
З ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ»
ЗА ОСВІТНІМ РІВНЕМ «БАКАЛАВР»
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ
«133 ГАЛУЗЕВЕ МАШИНОБУДУВАННЯ»

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії
Протокол № 11 від 12.06.2023 р.

Дніпро 2023

Методичні вказівки до лабораторних занять з дисципліни «Фізична хімія» за освітнім рівнем «Бакалавр» для студентів спеціальності «133 Галузеве машинобудування» / Укл.: В.С. Проценко – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2023. – 23 с.

Укладач В.С. Проценко, д-р хім. наук

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

Навчальне видання

Методичні вказівки до лабораторних занять з дисципліни «Фізична хімія» за освітнім рівнем «Бакалавр» для студентів спеціальності «133 Галузеве машинобудування»

Укладач ПРОЦЕНКО Вячеслав Сергійович

Авторська редакція

Підписано до друку 08.09.23. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов. друк. арк. 1,05. Обл.-вид. арк. 1,11. Тираж 100 прим. Зам. № 101.
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015.

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

Редакційно-видавничий відділ

ЗМІСТ

Вступ	4
Лабораторна робота № 1. Визначення теплоти випаровування рідини	5
Лабораторна робота № 2. Визначення константи рівноваги реакції взаємодії хлориду заліза(III) та йодиду калію	8
Лабораторна робота № 3. Визначення константи дисоціації та теплоти дисоціації слабкого електроліту	11
Лабораторна робота № 4. Дослідження взаємної розчинності рідин у двохкомпонентній системі	16
Лабораторна робота № 5. Вивчення кінетики реакції гідролізу карбаміду	19
Список рекомендованої літератури	23

ВСТУП

Мета лабораторного практикуму з дисципліни "Фізична хімія" – дослідним шляхом вивчити основні закономірності перебігу фізико-хімічних процесів; засвоїти експериментальні методи дослідження хімічних реакцій; сформувати навички застосування фізико-хімічних методів досліджень.

Перед виконанням лабораторної роботи студент має чітко уявити тему та мету роботи; засвоїти основні теоретичні поняття і закономірності, що використовуються у даній роботі; ознайомитись із методом її виконання й експериментальною установкою.

Результати виконаної лабораторної роботи оформляють у вигляді звіту. Зміст звіту такий:

1. Назва лабораторної роботи, дата її виконання.
2. Мета роботи.
3. Основні теоретичні закономірності, що описують поведінку досліджуваної фізико-хімічної системи; запис основних формул.
4. Запис результатів вимірювань за запропонованою формою (таблиці).
5. Детальний запис *усіх розрахунків* із поясненнями (*обов'язково вказувати розмірності величин!*).
6. Всі графіки креслять на міліметровому папері у раціональному масштабі з достатньою точністю.
7. Висновки з роботи із зазначенням основних результатів дослідження, оцінка похибки експерименту, порівняння отриманих величин із відповідними табличними значеннями або літературними даними.

Лабораторна робота № 1 ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ВИПАРОВУВАННЯ РІДИНИ

Мета роботи: визначити молярну та питому теплоту випаровування рідини та зміну ентропії у процесі випаровування рідини.

Основним законом фазової рівноваги є правило фаз Гіббса:

$$C = K - \Phi + n, \quad (1.1)$$

де C – число термодинамічних ступенів свободи рівноважної системи, K – число компонентів, Φ – число фаз, n – число зовнішніх параметрів, що впливають на фазову рівновагу (якщо таких параметрів два – тиск і температура, то $n = 2$).

Для фазових переходів у однокомпонентних системах основним рівнянням, що пов'язує рівноважні тиск і температуру, є рівняння Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}. \quad (1.2)$$

Для рівноважного процесу випаровування-конденсації рідини рівняння Клапейрона-Клаузіуса можна записати в такій формі:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (1.3)$$

де ΔH – теплота випаровування рідини, $R = 8,314$ Дж/моль·К – універсальна газова стала.

Якщо у відносно вузькому інтервалі температур вважати величину ΔH сталою, то після інтегрування рівняння (1.3) отримуємо:

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

де const – стала інтегрування.

Відповідно до рівняння (1.4), у координатах $\ln P$, $1/T$ виходить пряма лінія (рис. 1.1), тангенс кута нахилу якої дорівнює $\Delta H/R$, звідки можна знайти теплоту випаровування ΔH .

Зміну ентропії у процесі випаровування можна визначити за формулою:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (1.5)$$

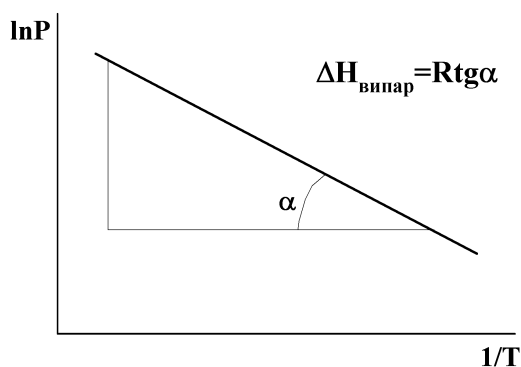


Рис. 1.1. Залежність $\ln P$, $1/T$ у координатах рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Послідовність виконання роботи

1. У скляну посудину (1) (рис. 1.2) вміщують рідину (за вказівкою викладача – вода, етанол, ацетон тощо), вставляють термометр (2), ртутний резервуар якого перев'язаний тонким шаром вати, що частково занурена у рідину.

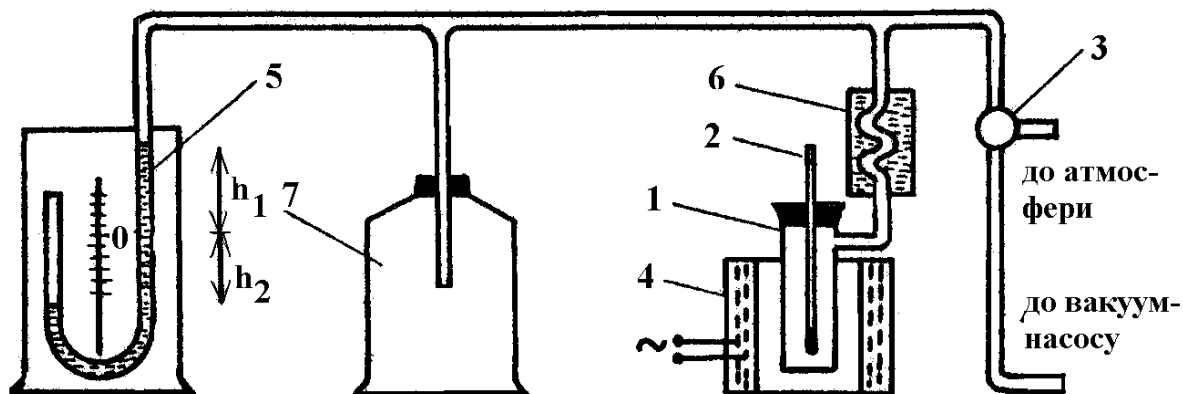


Рис. 1.2. Схема установки для визначення теплоти випаровування рідини
1 – скляна посудина, 2 – термометр, 3 – трійниковий кран, 4 – електричний нагрівач, 5 – ртутний манометр, 6 – холодильник, 7 – додаткова ємність (для підтримання сталого тиску у системі протягом кипіння рідини та збирання конденсату)

2. Перевіряють систему на герметичність. Для цього щільно закривають посудину термометром і за допомогою насоса Комовського відкачують повітря з системи до залишкового тиску приблизно 30–35 мм рт. ст. Після цього від'єднують посудину від вакуумної лінії поворотом трійникового крану (3). Якщо протягом 2–3 хвилин після цього рівень ртуті у манометрі не змінюється, то система герметична.

3. Не відкриваючи трійниковий кран, підключають електричний нагрівач (напругу задавати не більше 150 В). Дочекаються, поки рідина закипить (повинна перестати змінюватися її температура), зафіксувати значення температури та показання манометру (h_1 та h_2), записати їх у таблицю 1.1.

4. На декілька секунд поворотом крану (3) з'єднують посудину з атмосферою, підвищуючи тиск у системі приблизно на 10–30 мм рт. ст. Коли рідина знову закипить (встановиться стала температура), знову визначають і записують у таблицю температуру і показання манометру h_1 та h_2 . Таку процедуру проводять кілька разів, поступово крок за кроком підвищуючи тиск. Останній вимір проводять при відкритому крані (3), тобто коли $h_1 + h_2 = 0$. Усього доцільно провести близько 6–7 вимірювань.

5. Користуючись барометром, визначають і записують атмосферний тиск $P_{\text{атм}}$ (мм рт. ст.).

6. Для кожного значення температури кипіння розраховують значення температури T (за шкалою Кельвіна), величину $1/T$, значення тиску у системі $P = P_{\text{атм}} - (h_1 + h_2)$ у мм рт. ст. і значення натурального логарифму тиску $\ln P$. Заповнюють таблицю 1.1.

Експериментальні дані дослідження процесу випаровування рідини

Досліджувана рідина _____

Атмосферний тиск $P_{\text{атм}} =$ _____ мм рт. ст.

t, °C	T, K	$(1/T) \cdot 10^3,$ K ⁻¹	h ₁ , мм рт. ст.	h ₂ , мм рт. ст.	P = P _{атм} – (h ₁ + h ₂), мм рт. ст.	ln P
...
...

7. На міліметровому папері будують графіки у координатах $P = f(T)$ та $\ln P = f(1/T)$. Визначають тангенс кута нахилу на останньому графіку і розраховують молярну теплоту випаровування рідини.

8. Поділивши молярну теплоту випаровування (у Дж/моль) на молярну масу рідини (у г/моль), визначають питому теплоту випаровування. Для довільно вибраної температури кипіння з дослідженого інтервалу розраховують зміну ентропії (молярну) для процесу випаровування (формула (1.5)).

Контрольні питання

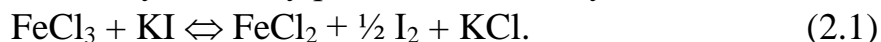
1. Що таке термодинамічна система? Класифікація термодинамічних систем.
2. Що таке внутрішня енергія і ентальпія термодинамічної системи? Чи є внутрішня енергія і ентальпія функціями стану?
3. Що таке фаза, компонент та число термодинамічних ступенів свободи? Правило фаз Гіббса. Сформулюйте основні критерії фазової рівноваги.
4. Запишіть рівняння Клапейрона-Клаузіуса та проаналізуйте його для процесу плавлення, випаровування та сублімації.
5. Як графічно за експериментальними даними визначається теплота випаровування та теплота сублімації рідини? Чи можна визначити температуру плавлення, користуючись графіком залежності $\ln P = f(1/T)$? Чому?
6. Яким процесом є випаровування рідини: екзотермічним чи ендотермічним? Поясніть чому. Як пов'язані між собою теплота випаровування та теплота конденсації певної рідини.
7. Що таке температура кипіння? Як і чому температура кипіння залежить від атмосферного тиску?
8. Нарисуйте схематично діаграму стану води. Вкажіть на цій діаграмі поле пару, рідини, твердого льоду; криві випаровування, возгонки та плавлення. Що таке потрійна точка?

Лабораторна робота № 2

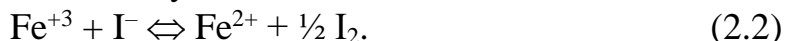
ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ ХЛОРИДУ ЗАЛІЗА(III) ТА ЙОДИДУ КАЛІЮ

Мета роботи: визначити при різних температурах константу рівноваги реакції взаємодії хлориду заліза(III) та йодиду калію у водному розчині; обчислити тепловий ефект реакції.

Рівняння окислювально-відновної реакції взаємодії хлориду заліза(III) та йодиду калію, що проходить у водному розчині, має наступний вигляд:



В іонному вигляді реакція може бути записана таким чином:



Значення емпіричної константи рівноваги, відповідно до закону діючих мас, розраховується за рівнянням:

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{I}_2]^{1/2}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{I}^-]}, \quad (2.3)$$

де $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{I}_2]$, $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{I}^-]$ – рівноважні молярні концентрації відповідних учасників реакції.

Якщо експериментально визначити значення константи рівноваги ($K_{c,1}$ та $K_{c,2}$) цієї реакції за двох різних температур (T_1 та T_2), то значення теплового ефекту процесу можна знайти, користуючись інтегральною формою рівняння ізохори:

$$\Delta U = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}}. \quad (2.4)$$

Для даного процесу $\Delta H = \Delta U$ (оскільки в реакції не беруть участь газоподібні реагенти).

Послідовність виконання роботи

Концентрацію йоду, що виділяється у ході реакції, визначають періодичним титруванням проб реакційної суміші. Йод титрують тіосульфатом натрію, індикатор – крохмаль.

1. У дві мірні колби об'ємом 250 мл вносять по 100 мл 0,02 М розчину KI.

2. У кожену колбу вливають 80–100 мл (за вказівкою викладача) 0,02 М розчину FeCl_3 , доводять об'єм розчину до мітки додаванням розчину 0,1 М HCl^1 ; колби закривають пробкою, інтенсивно перемішують і фіксують час початку експерименту². Одну з колб залишають при кімнатній температурі, а іншу ставлять у заздалегідь увімкнений термостат ($\approx 40^\circ\text{C}$)

3. За допомогою піпетки відбирають з кожної колби проби розчинів об'ємом 25 мл (або 20 мл) через 10 хвилин від початку експерименту (у колбі). За точний час відбору проби вважають момент зливання розчину з

¹ HCl вводять у реакційну суміш для пригнічення гідролізу FeCl_3 .

² Рекомендується розпочати експерименти в колбах не одночасно, а з розбігом у часі 10–15 хвилин.

піпетки в колбу для титрування. Відразу після відбору проби йод, що виділився в результаті реакції (2.1), титрують 0,01 М розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ відповідно до реакції:



Індикатор (крохмаль) на початку титрування не додають (згадайте з курсу аналітичної хімії, чому так роблять)! Титрування проводять до *блідо-жовтого* забарвлення розчину. Після цього додають приблизно 10 крапель крохмалю і продовжують титрування до зникнення синього забарвлення. Записують загальний об'єм розчину тіосульфату, що витрачений на титрування.

4. Наступні відбори проб та титрування проводять у кожній колбі через 30, 60, 80, 120 хвилин після початку експерименту, або ж до встановлення хімічної рівноваги у розчині. Можна вважати, що в системі *встановилася рівновага*, якщо об'єм тіосульфату натрію, що витрачається на титрування проби, відрізняється від попереднього значення не більше, ніж на 0,2–0,4 мл. У такому разі експеримент з даною колбою вважають завершеним.

5. Записують температури, при яких проводилися експерименти.

6. Експериментальні дані заносять до таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Експериментальні дані щодо дослідження реакції взаємодії хлориду заліза(III) та йодиду калію

Об'єм 0,02 М розчину FeCl_3 _____ мл

Об'єм проби _____ мл

Колба № 1		Колба № 2	
Температура _____ °С		Температура _____ °С	
Час від початку дослідження, хв	Об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витрачений на титрування проби, мл	Час від початку дослідження, хв	Об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витрачений на титрування проби, мл
...

6. Обчислюють початкові (вихідні) концентрації реагентів $C_{\text{Поч,Fe}^{3+}}$ та $C_{\text{Поч,I}^-}$ з урахуванням розведення реакційної суміші за формулами:

$$C_{\text{Поч,Fe}^{3+}} = \frac{C_1 V_{1,\text{Fe}^{3+}}}{V_2} \quad \text{і} \quad C_{\text{Поч,I}^-} = \frac{C_1 V_{1,\text{I}^-}}{V_2},$$

де C_1 – концентрація вихідного розчину FeCl_3 або KI , який взято для приготування реакційної суміші (0,02 моль/л); $V_{1,\text{Fe}^{3+}}$ і V_{1,I^-} – об'єми вихідного розчину FeCl_3 або KI , які було взято для приготування реакційної суміші (80–100 мл); V_2 – загальний об'єм реакційної суміші (250 мл).

7. Для кожного титрування обчислюють концентрацію йоду (моль/л), що виділився на даний моменту часу, за рівнянням:

$$C_{I_2} = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{2V_{проби}}$$

де $V_{Na_2S_2O_3}$ – об'єм тіосульфату натрію, який витрачено на титрування йоду в даній пробі, мл; $C_{Na_2S_2O_3}$ – концентрація титранту $Na_2S_2O_3$, (0,01 моль-екв/л); $V_{проби}$ – об'єм проби, взятої для титрування, мл.

Результати обчислень заносять до таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Концентрація йоду в залежності від часу від початку експерименту

Колба № 1		Колба № 2	
Температура °С		Температура °С	
Час від початку дослідження, хв	Концентрація йоду C_{I_2} , моль/л	Час від початку дослідження, хв	Концентрація йоду C_{I_2} , моль/л
0	0	0	0
...

Будують графік залежності C_{I_2} від часу для обох температур.

Користуючись графіком, визначають *рівноважні* концентрації йоду $[I_2]$ (максимальна концентрація, що перестає змінюватися у часі).

8. Визначають рівноважні концентрації $[Fe^{2+}]$. Оскільки в результаті реакції концентрація іонів Fe^{2+} , що утворюються, в два рази більше, ніж йоду, то $[Fe^{2+}] = 2 \cdot [I_2]$.

Рівноважну концентрацію іонів заліза(III) $[Fe^{3+}]$ обчислюють як різницю між початковою концентрацією іонів заліза(III) і рівноважною концентрацією іонів Fe^{2+} , які утворилися при відновленні Fe^{3+} , тобто: $[Fe^{3+}] = C_{поч, Fe^{3+}} - [Fe^{2+}]$.

Аналогічно визначають рівноважну концентрацію йодид-іонів $[I^-]$, тобто $[I^-] = C_{поч, I^-} - [Fe^{2+}]$.

Отримані дані заносять у таблицю 2.3.

9. Обчислюють значення констант рівноваги реакції для обох температур, користуючись формулою (2.3).

10. Тепловий ефект досліджуваної реакції визначають за рівнянням (2.4).

Початкові та рівноважні концентрації реагентів

Реакційна суміш	Концентрація, моль/л					
	$C_{\text{Поч, Fe}^{3+}}$	$C_{\text{Поч, I}^-}$	$[I_2]$	$[Fe^{2+}]$	$[Fe^{3+}]$	$[I^-]$
Колба № 1 Температура _____ °C						
Колба № 2 Температура _____ °C						

Контрольні питання

1. Поясніть, що таке хімічна рівновага. Ознаки та критерії хімічної рівноваги.
2. Що таке константа рівноваги?
3. Запишіть вираз закону діючих мас для газофазної хімічної реакції $aA + bB = cC + dD$. Вкажіть розмірності констант рівноваги K^0 , K_p , K_c . Запишіть формули, які зв'язують між собою значення цих констант рівноваги.
4. Запишіть вираз для константи рівноваги реакції, що досліджувалася в даній лабораторній роботі. Яку розмірність має ця величина?
5. Від яких чинників залежить значення констант рівноваги для ідеальної газової суміші?
6. Що таке хімічна спорідненість? Рівняння ізотерми хімічної реакції.
7. Рівняння ізобари й ізохори хімічної реакції в диференціальній формі, їх аналіз.
8. Рівняння ізобари й ізохори хімічної реакції в інтегральній формі. Як, користуючись цими рівняннями, графічно визначити тепловий ефект хімічної реакції?
9. Сформулюйте принцип Ле Шательє-Брауна. Користуючись принципом Ле Шательє, поясніть, як впливає на рівноважний вихід продукту екзотермічної реакції $2NO(g) + O_2(g) = 2NO_2(g)$: 1) підвищення загального тиску у системі, 2) підвищення температури, 3) додавання до рівноважної суміші інертного газу (при $P = \text{const}$).

Лабораторна робота № 3**ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ ТА ТЕПЛОТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ**

Мета роботи: визначити константу дисоціації та теплоту дисоціації слабкого електроліту.

Для слабкого електроліту **AB**, що дисоціює відповідно до наступного рівняння реакції $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$, вираз для константи рівноваги (константи електролітичної дисоціації) має наступний вигляд:

$$K_d = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}, \quad (3.1)$$

де α – ступінь електролітичної дисоціації, C – молярна (аналітична) концентрація слабкого електроліту (в моль/дм³).

Ступінь електролітичної дисоціації визначається рівнянням:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}, \quad (3.2)$$

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

Відповідно до закону незалежного руху іонів (закон Кольрауша):

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (3.3)$$

де λ_+^0 і λ_-^0 – електропровідності катіона й аніона (рухомості) при нескінченному розбавленні. Значення λ_+^0 і λ_-^0 наведені у довідковій літературі.

Еквівалентну електропровідність λ можна розрахувати, знаючи величину питомої електропровідності, за формулою:

$$\lambda = \frac{\chi}{C \cdot 1000}, \quad (3.4)$$

де χ – питома електропровідність (Ом⁻¹м⁻¹), C – концентрація електроліту (в моль/дм³).

Питому електропровідність розчину електроліту можна визначити, вимірявши опір цього розчину у спеціальній посудині між двома платиновими електродами.

Електричний опір (R) будь-якого провідника (в тому числі розчину електроліту) прямо пропорційний його довжині ℓ й обернено пропорційний площі поперечного перерізу провідника S :

$$R = \rho \frac{\ell}{S}, \quad (3.5)$$

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

Величина, обернена питомому опору, є питомою електропровідністю χ :

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (3.6)$$

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

$$\chi = \frac{K}{R}. \quad (3.7)$$

Послідовність виконання роботи

1. Складають схему для вимірювання опору розчинів (рис. 3.1). Генератор і осцилограф вмикають у мережу ~ 220 В, далі вмикають тумблери "Сеть". При правильному налаштуванні через 2–3 хвилини на екрані осцилографа з'являється сигнал у вигляді однієї або декількох синусоїд, які

перетинаються (ці процедури заздалегідь можуть виконати лаборанти).

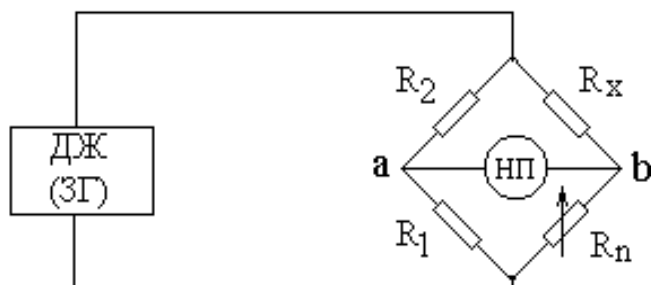


Рис. 3.1. Схема для вимірювання опору розчинів

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

2. Визначають сталу посудини для вимірювання електропровідності. Для цього слід виміряти опір розчину з відомою електропровідністю. У даній роботі використовують 0,02 М розчин КСІ, величина питомої електропровідності якого для різних температур наведена у довідкових таблицях.

У посудину для вимірювання електропровідності наливають 25 мл 0,02 М розчину КСІ, її приєднують до клем R_x (позиція 7 на рис. 3.2). Перемикач живлення 1 встановлюють у позицію "–". За допомогою декадного перемикача 4 й верньєра реохорда 6 урівноважують міст (тобто виводять сигнал змінного струму – 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 2–3 рази, результати заносять у табл. 3.1.

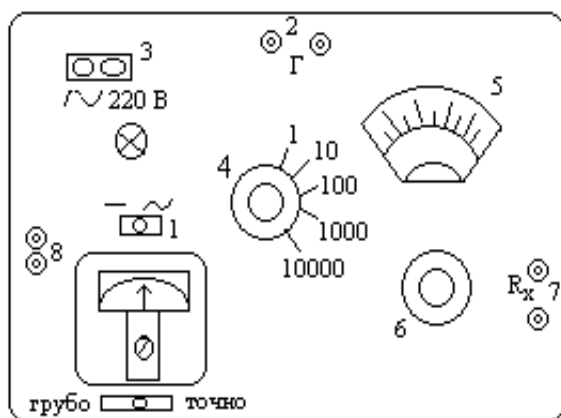


Рис. 3.2. Передня панель реохордного мосту

- 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

Після закінчення вимірювань перемикач 1 повертають у вихідне (середнє) положення. Розчин KCl виливають і посудину ретельно промивають дистильованою водою. До табл. 3.1 записують значення кімнатної температури, за якої виміряний опір розчину хлориду калію.

Таблиця 3.1

Експериментальні та розрахункові дані щодо визначення сталої посудини для вимірювання електропровідності

Величина	Значення
Опір розчину KCl (1-й вимір), Ом	
Опір розчину KCl (2-й вимір), Ом	
Опір розчину KCl (3-й вимір), Ом	
Опір розчину KCl (середнє значення), Ом	
Температура, °C	
Питома електропровідність, Ом ⁻¹ м ⁻¹	
Стала посудини, м ⁻¹	

4. У посудину для вимірювання електропровідності з платиновими електродами залити 25 мл 0,1 н. розчину оцтової (етанової) кислоти HAc (це досліджуваний слабкий електроліт) і виміряти його електричний опір. Результати вимірювань заносять до табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Експериментальні та розрахункові дані щодо визначення константи дисоціації та теплоти дисоціації оцтової кислоти

Величина	Значення	
	Температура _____°C (кімнатна)	Температура _____°C (у термостаті)
Опір розчину HAc, Ом		
Об'єм розчину NaOH, що пішов на титрування проби, мл		
Концентрація розчину HAc, моль/л		
Питома електропровідність розчину HAc, Ом ⁻¹ м ⁻¹		
Еквівалентна електропровідність розчину HAc, Ом ⁻¹ м ² моль ⁻¹		
Еквівалентна електропровідність розчину HAc при нескінченному розбавленні, Ом ⁻¹ м ² моль ⁻¹		
Ступінь дисоціації		
Константа дисоціації		
Теплота дисоціації, Дж/моль		

5. Не виливаючи розчин оцтової кислоти, перенести посудину для вимірювання електропровідності до заздалегідь увімкненого термостату ($\approx 60^\circ\text{C}$). Зачекати 5–10 хвилин, поки розчин не нагріється до заданої температури, та виміряти його електричний опір. Виміряти значення температури у термостаті за допомогою термометра.

6. Оскільки оцтова кислота є легкою речовиною, то для встановлення її точної концентрації слід провести титрування. Піпеткою відбирають 10 мл проби від досліджуваного розчину оцтової кислоти, переносять пробу у колбу для титрування, додають декілька крапель індикатору – розчину фенолфталеїну і титрують розчином гідроксиду натрію (0,1 н.) до слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 15–30 с. Відбір проб та титрування проводять 2–3 рази.

7. Сталу посудини К обчислюють за допомогою рівняння (3.7), підставляючи замість R вимірне значення електричного опору розчину KCl. Питому електропровідність 0,02 н. розчину KCl при температурі досліді взяти з довідника або скористатися наступним фрагментом довідникової таблиці:

Питома електрична провідність 0,02 н. розчину KCl в інтервалі 0–30°C

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

Результати розрахунків заносять до табл. 3.1.

8. Знаючи величину сталої посудини K, визначають питому електропровідність розчинів оцтової кислоти за рівнянням (3.7) для двох температур.

9. Визначають точну концентрацію розчину оцтової кислоти за результатами титрування:

$$C_{\text{HAc}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HAc}}},$$

де C_{NaOH} – концентрація титранту (0,1 н.), V_{NaOH} – об'єм титранту, що пішов на титрування проби (мл), V_{HAc} – об'єм проби кислоти (10 мл).

10. Визначають еквівалентну електропровідність розчину оцтової кислоти за рівнянням (3.4) для двох температур.

11. Обчислюють значення еквівалентної електропровідності при нескінченному розбавленні за рівнянням (3.3). Еквівалентні електропровідності при нескінченному розбавленні катіонів і аніонів для обох температур визначають за формулою:

$$\lambda_{+(-)}^0 = \lambda_{25}^0(1 + \alpha(t - 25)),$$

де λ_{25}^0 – еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні при 25 °C ($349,8 \cdot 10^{-4} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$ для іона H^+ та $40,9 \cdot 10^{-4} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$ для іона Ac^- , відповідно), α – температурний коефіцієнт

електропровідності (0,0142 для іона H^+ та 0,0206 для іона Ac^- , відповідно), t – задана температура у градусах за шкалою Цельсія.

12. За рівнянням (3.2) визначають ступені дисоціації, а за рівнянням (3.1) – константи електролітичної дисоціації слабкого електроліту при обох температурах.

13. Теплоту дисоціації знаходять за рівнянням:

$$\Delta H = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{д,2}}{K_{д,1}},$$

де $K_{д,1}$ та $K_{д,2}$ – величини константи дисоціації при температурах T_1 та T_2 , відповідно (температури у це рівняння підставляють за шкалою Кельвіна). Результати всіх розрахунків записують у табл. 3.2.

Контрольні питання

1. Що таке електролітична дисоціація? Чим відрізняються сильні і слабкі електроліти? Що таке ступінь електролітичної дисоціації?

2. Закон розведення Оствальда. Користуючись законом розведення Оствальда, поясніть, як впливає підвищення концентрації електроліту на ступінь електролітичної дисоціації.

3. Причини електролітичної дисоціації. Явища сольватації і гідратації.

4. Як і чому впливає температура на значення константи електролітичної дисоціації?

5. Що таке питома та еквівалентна електропровідності розчинів електролітів. Поясніть, як вони залежать від концентрації розчинів та від температури.

6. Поясніть, як за допомогою вимірювання електропровідності розчинів обчислити константу електролітичної дисоціації електроліту.

7. Чому при вимірюванні електропровідності розчинів електролітів виникає потреба попереднього визначення сталої посудини?

8. Як обчислити значення рН розчину слабкої кислоти, користуючись отриманими в результаті виконання лабораторної роботи величинами?

Лабораторна робота № 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМНОЇ РОЗЧИННОСТІ РІДИН У ДВОХКОМПОНЕНТНІЙ СИСТЕМІ

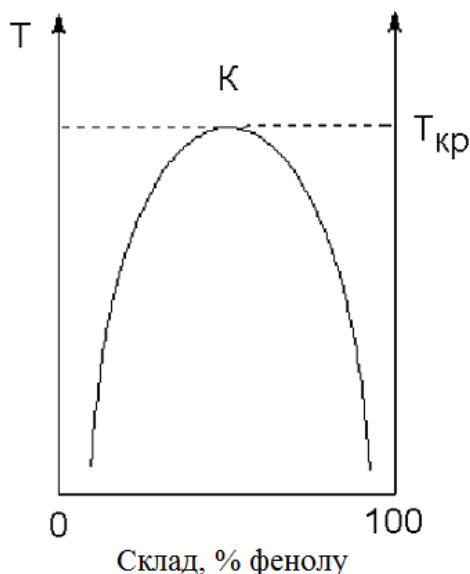
Мета роботи: побудувати діаграму взаємної розчинності у системі вода–фенол та визначити критичну температуру розчинності.

В залежності від своєї природи дві рідини можуть розчинятися одна в одній у будь-яких співвідношеннях (необмежена розчинність; прикладом є система етанол–вода), бути практично нерозчинними одна в одній (прикладом є система ртуть–вода) або бути обмежено розчинними. Прикладом обмеженої розчинності рідин 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 – це ділянка розширювання рідин (гетерогенна двофазна система). Підвищення температури приводить до зростання концентрації кожного з розчинів (підвищення взаємної розчинності). При деякій температурі, яку називають критичною температурою розширювання ($T_{кр}$), взаємна розчинність води і фенолу стає необмеженою. Точка К – це критична точка розчинності (верхня критична точка).

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

Послідовність виконання 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 із 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 розширювання емульсії періодично слід енергійно струшувати ампулу.

2. Нагрівання проводити поки рідина у ампулі не стане прозорою (двофазна емульсія перетворюється у однофазний розчин). Записати температуру, при якій спостерігалася повна взаємна розчинність, (температуру ліквідації) до таблиці 4.1.

3. Обережно зняти водяну баню з ампулою з електричної плитки та повільно охолоджувати при кімнатній температурі, не виймаючи ампулу з бані. Зафіксувати температуру, при якій система в ампулі знову стане каламутною (температуру розширювання), і записати її до таблиці (табл. 4.1).

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.

Таблиця 4.1

Результати дослідження взаємної розчинності в системі "фенол–вода"

Вміст фенолу, %	Температура ліквації, °С	Температура розшарування, °С	Середнє арифметичне значення температури, °С
10
20
...

4. Аналогічні досліди провести з іншими ампулами.

5. Для кожної ампули розрахувати середнє арифметичне значення температури (між температурою ліквації і температурою розшарування), заповнити табл. 4.1 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 Алексеєва: середини двох нод, які сполучують точки спряжених розчинів, лежать на прямій лінії, яка проходить через критичну точку розчинності.

Контрольні питання

1. Запишіть правило фаз Гіббса для дослідженої у роботі системи та користуючись цим правилом визначить 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. Сформулюйте і поясніть правило Алексеєва.

4. Що таке істинний розчин? Термодинамічна класифікація розчинів. Способи вираження концентрації розчинів (молярність, нормальність, моляльність, молярна, масова, об'ємна частки).

5. Що таке хімічний потенціал компонента у розчині? За яким рівнянням розраховують значення хімічного потенціалу компоненту у розчині?

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

7. Чим ідеальні розчини відрізняються від неідеальних? Причини відхилення від ідеальності.

Лабораторна робота № 5

ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ ГІДРОЛІЗУ КАРБАМІДУ

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

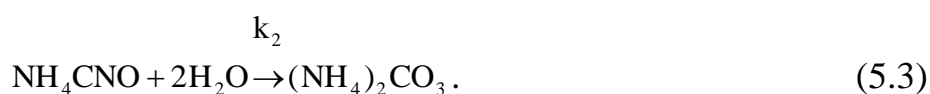
У водних розчинах за температур, що перевищують 50 °С, реакція гідролізу карбаміду описується сумарним рівнянням:



Ця реакція є складною і проходить у дві стадії. Спочатку карбамід ізомеризується у ціанат амонію (швидка стадія):



а потім відбувається практично необоротний гідроліз з утворенням карбонату амонію:



Ця стадія проходить повільно і визначає загальну швидкість реакції:

$$\omega = \omega_2 = k_2 [\text{NH}_4\text{CNO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n. \quad (5.4)$$

Перша стадія описується константою рівноваги:

$$K_C = \frac{[\text{NH}_4\text{CNO}]}{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}, \quad (5.5)$$

$$\text{звідки: } [\text{NH}_4\text{CNO}] = K_C \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]. \quad (5.6)$$

$$\text{Тоді } \omega = k_2 \cdot K_C \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n. \quad (5.7)$$

Оскільки вода береться у великому надлишку, можна припустити, що її концентрація за час спостереження (протягом 1–1,5 години) 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:

$$\omega = k_{\text{еф}} \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]. \quad (5.8)$$

Накопичення карбонату амонію, що відбувається при зростанні ступеню гідролізу ціанату, веде до збільшення електропровідності розчину пропорційно кількості розкладеного карбаміду. Це дозволяє безперервно контролювати змінення 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 м², що розташовані на відстані 1 м один від одного. Питома електропровідність (позначається літерою χ , вимірюється в Ом⁻¹м⁻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 (його схема наведена на рис. 3.1 у лабораторній роботі № 3). Суть вимірювання зводиться до того, що, змінюючи величину градуйованого змінного 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. 3.2.

Послідовність виконання роботи

1. У термостат, налаштований попередньо на певну температуру (в інтервалі 50–70 °С), вміщують на 15–20 хвилин для підігріву колбу із ≈ 100 мл дистильованої води.

2. Складають схему для вимірювання опору розчинів. Генератор і осцилограф вмикають у мережу ~ 220 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:

$$\chi = \frac{K}{R}, \quad (5.9)$$

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 КСІ, величина питомої електропровідності якого для різних температур наведена у довідних таблицях.

У посудину для вимірювання електропровідності наливають 25 мл 0,02 н. розчину КСІ, її приєднують до клем R_x (позиція 7 на рис. 3.2). Перемикач живлення 1 встановлюють у позицію "–". За допомогою декадного перемикача 4 й верньєра реохорда 6 урівноважують міст (тобто виводять сигнал змінного струму – 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 2–3 рази, визначити середнє арифметичне значення, результати занести у табл. 5.1, зафіксувати та записати до таблиці значення кімнатної температури за якої вимірювали опір розчину КСІ.

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

Таблиця 5.1

Експериментальні та розрахункові дані щодо визначення сталої посудини для вимірювання електропровідності

Величина	Значення
Опір розчину KCl (1-й вимір), Ом	
Опір розчину KCl (2-й вимір), Ом	
Опір розчину KCl (3-й вимір), Ом	
Опір розчину KCl (середнє значення), Ом	
Температура, °C	
Питома електропровідність, Ом ⁻¹ м ⁻¹	
Стала посудини, м ⁻¹	

4. Зважують на вагах 3 г (або 6 г) карбаміду.

5. Коли колба з водою у термостаті нагріється до заданої температури (приблизно 5–10 хвилин), наважку карбаміду розчиняють у мірній колбі на 25 мл (або 50 мл), користуючись підігрітою дистильованою водою. Час розчинення слід зафіксувати як момент початку реакції. Потім 25 мл приготованого розчину швидко заливають у посудину для вимірювання електропровідності і вміщують її в термостат. Перше вимірювання опору розчину проводять через 15 хв (або за вказівкою викладача – через 10 хв) від моменту початку реакції. Далі вимірюють опір розчину через кожні 15 хв (або 10 хв) протягом 1–1,5 годин. Результати вимірювань та обчислень заносять у табл. 5.2.

6. Для експериментального визначення електричного опору розчину після завершення реакції у посудину для вимірювання електропровідності заливають 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 5–10 хв, необхідних для прогріву розчину, вимірюють R_{∞} , що відповідає часу $\tau \rightarrow \infty$. Результат вимірювання заносять у таблицю 5.2.

Таблиця 5.2

Експериментальні та розрахункові дані щодо вивчення кінетики гідролізу карбаміду

Температура досліду (у термостаті)

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	$\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau})$	k, хв ⁻¹
10 (або 15)						
...						
∞						

7. Сталу посудини K обчислюють за допомогою рівняння (5.9), підставляючи замість R вимірне середнє значення електричного опору розчину КСІ. Питому електропровідність 0,02 н. розчину КСІ при температурі досліду взяти з довідника або скористатися фрагментом довідникової таблиці, наведеним вище у лабораторній роботі № 3. Результати обчислення заносять до табл. 5.1.

8. Визначають константу швидкості реакції графічним методом. Для цього виведемо відповідне рівняння.

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:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\chi_\infty - \chi_0}{\chi_\infty - \chi_\tau} \quad (5.10)$$

Величину χ_0 експериментально визначити важко, оскільки між початком реакції та моментом першого вимірювання завжди буде проходити певний час. Але, переписавши рівняння (5.10) у вигляді

$$\ln(\chi_\infty - \chi_\tau) = \ln(\chi_\infty - \chi_0) - k\tau, \quad (5.11)$$

отримаємо лінійну залежність $\ln(\chi_\infty - \chi_\tau) = f(\tau)$, за тангенсом нахилу якої можна визначити константу швидкості даної реакції.

Отже порядок розрахунків наступний:

а) електропровідність розчинів χ_τ у кожному відповідну мить дослідження розраховують за формулою (5.9). Величину χ_∞ також розраховують за формулою (5.9), в яку підставляють значення опору розчину повністю гідролізованого карбаміду при температурі досліду (R_∞).

б) розраховують для кожного вимірювання значення $(\chi_\infty - \chi_\tau)$ і $\ln(\chi_\infty - \chi_\tau)$.

в) креслять графік у координатах $\ln(\chi_\infty - \chi_\tau) = f(\tau)$, визначають тангенс кута нахилу отриманої прямої, який і дорівнює константі швидкості реакції. Заносять його значення до таблиці.

Контрольні питання

1. Що таке механізм хімічної реакції? Що таке порядок хімічної реакції? Сформулюйте закон діючих мас.

2. Простою чи складною є реакція гідролізу карбаміду з точки зору хімічної кінетики? Що означає, що ця реакція є процесом псевдопершого порядку?

3. Запишіть кінетичне рівняння для реакції першого порядку $A \rightarrow B$ у диференціальній формі і проінтегруйте його.
4. Яким методом досліджується реакція гідролізу карбаміду у водному розчині? У яких випадках можна застосовувати це метод?
5. У яких випадках у кінетичні рівняння замість концентрації реагентів можна підставляти величини, пропорційні концентрації?
6. Що таке питома та молярна електропровідності розчину? Формула, що пов'язує їх значення та розмірності.
7. Поясніть, як пов'язана концентрація карбаміду з електропровідністю розчину.
8. З якою метою при дослідженні реакції гідролізу карбаміду експериментально вимірюється електричний опір розчину хлориду калію?
9. Які додаткові експерименти та розрахунки (наведіть відповідні рівняння) слід було б провести, якщо необхідно було б визначити температурний коефіцієнт, енергію активації та передекспоненційний множник для досліджуваної реакції?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 478 с.
2. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. – Вінниця: Нова Книга, 2007. – 496 с.
3. Слободнюк Р.Є. Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Компакт-ЛВ, 2007. – 336 с.
4. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – Київ: Ірпінь: ВТФ "Перун", 2007. – 512 с..
5. Воловик Л.С. Фізична хімія. – Київ: Фірма "ІНКОС", Центр навчальної літератури, 2007. – 196 с.
6. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія. – Київ: Центр учбової літератури, 2009. – 312 с.
7. Костржицький А.І., Калінов О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. Фізична та колоїдна хімія. – Київ: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.