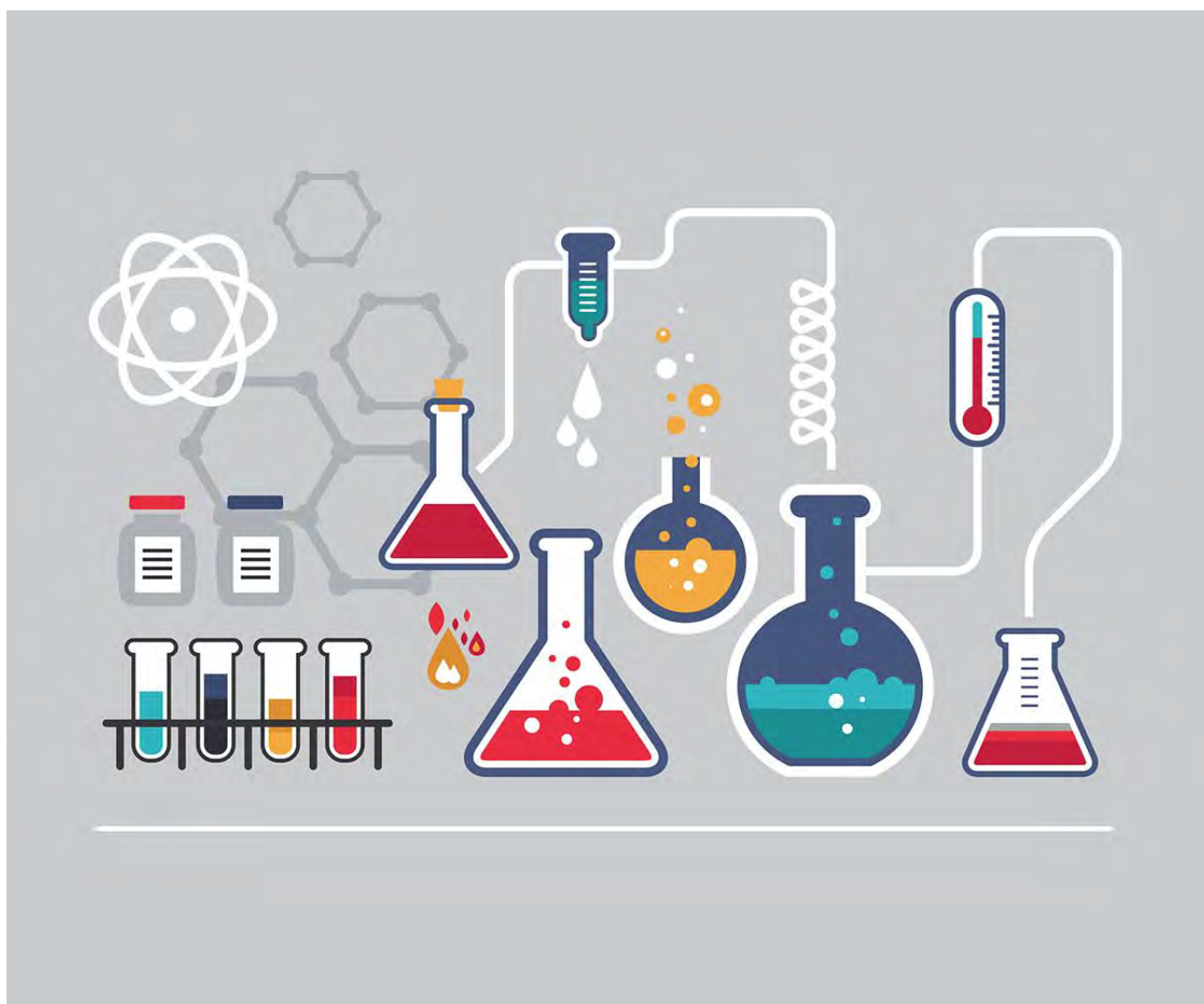


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПОЛТАВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ імені В. Г. КОРОЛЕНКА

Лабораторний практикум з фізичної хімії

Навчальний посібник



Полтава, 2023

УДК 544(075.8)

Затверджено на засіданні Вченої ради ПНТУ
імені В.Г. Короленка
(Протокол №14 від 30 червня 2023 року)

Укладач: кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та методики викладання хімії Полтавського національного педагогічного університету імені В. Г. Короленка Кузнецова Тетяна Юріївна

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Кандидат хімічних наук, доцент, В.Ю.Крикунова

Кандидат хімічних наук, доцент, В.І.Шинкаренко.

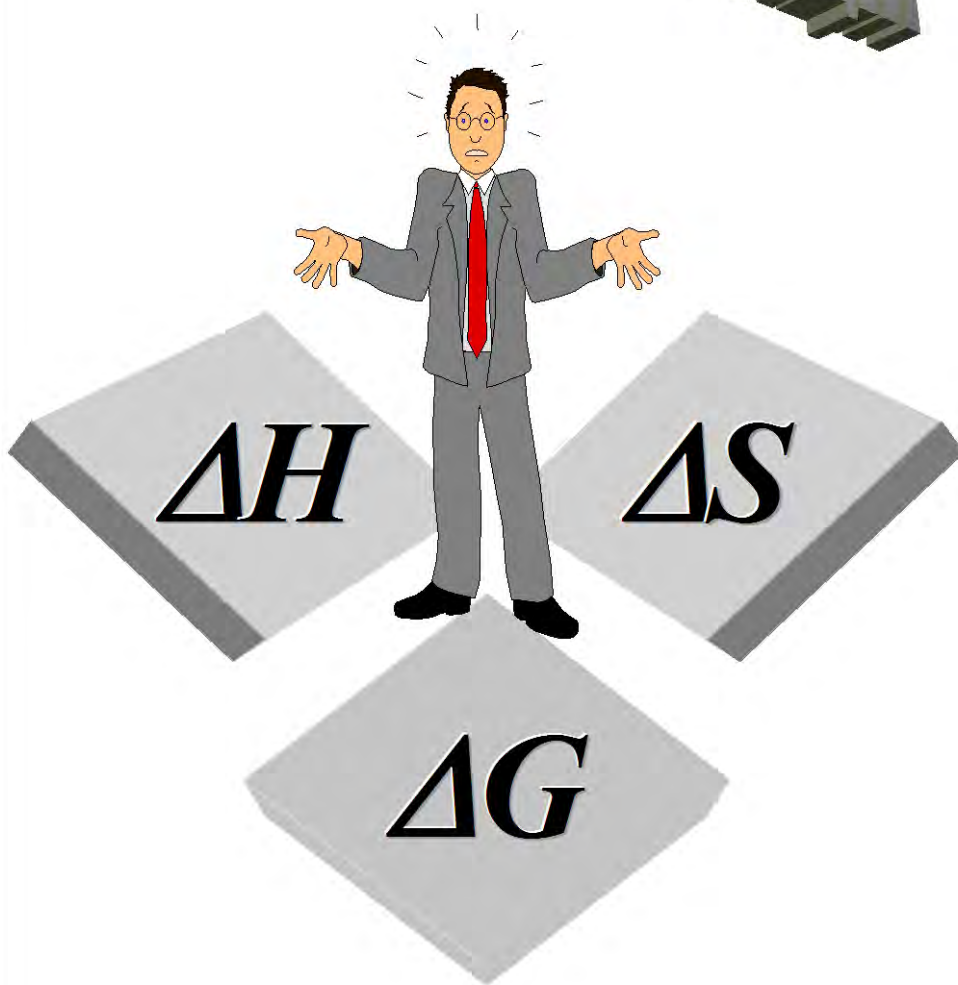
Кузнецова Т. Ю. Лабораторний практикум з фізичної хімії : навчальний посібник. Полтава : ПНПУ імені В.Г. Короленка, 2023. 133 с.

Навчальний посібник містить матеріал для підготовки до лабораторних занять та самостійної роботи здобувачів освіти спеціальності 102 Хімія: теоретичні питання для самостійної підготовки студентів, методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з фізичної хімії, приклади рішення задач, завдання для самостійної роботи .

© Кузнецова Т.Ю., 2023

© ПНТУ імені В.Г. Короленка, 2023

КОНСПЕРТИТЕКІЇ



Тема 1. Основні поняття термодинаміки

Термодинаміка – наука, яка вивчає взаємні переходи теплоти і роботи в рівноважних системах та при переході до рівноваги.

Хімічна термодинаміка – це розділ фізичної хімії, в якому термодинамічні методи застосовуються для аналізу хімічних явищ: хімічних реакцій, фазових переходів і процесів в розчинах.

Об'єкт вивчення термодинаміки – термодинамічні *системи*, тобто макроскопічні об'єкти, які відокремлені від навколишнього середовища реальною або умовною поверхнею. Системи бувають:

- *відкриті*, тобто такі системи, в яких існує обмін енергією і речовиною з навколишнім середовищем;

- *закриті*, в яких існує обмін енергією з навколишнім середовищем, але відсутній обмін речовиною;

- *ізолювані*, в яких відсутній обмін і речовиною і енергією.

- Стан системи описують за допомогою *макроскопічних параметрів*.

Параметри бувають:

- *внутрішні*, які визначаються лише координатами тіл системи, наприклад: густина, внутрішня енергія U ;

- *зовнішні*, які визначають координати тіл в навколишньому середовищі, наприклад: об'єм V , напруженість електричного поля E ;

- *екстенсивні*, які пропорційні масі системи або числу часточок: об'єм V , внутрішня енергія U , ентропія S , теплоємність C ;

- *інтенсивні*, які не залежать від маси системи або числа часточок, наприклад: температура T , тиск P .

Відношення двох будь-яких екстенсивних параметрів являється інтенсивним параметром, наприклад: мольний об'єм V_m чи мольна частка X .

Стан системи описується за допомогою термодинамічних *функцій*, які залежать від параметрів. Розрізняють:

- *функції стану*, які залежать тільки від стану системи і не залежать від шляху, яким система одержана;

- *функції переходу*, значення яких залежать від шляху, яким проходить зміна системи.

Функціями стану є: внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S , енергія Гіббса G та енергія Гельмгольца F . Термодинамічні параметри об'єм V , тиск P , температура T також можна вважати функціями стану, так як вони однозначно характеризують стан системи. Прикладами функцій переходу є теплота q та робота A .

Функції стану характеризуються властивостями:

1. Зміна функцій при переході із стану 1 в стан 2 визначається тільки початковим і кінцевим станом системи: $\int_1^2 df = f_2 - f_1$;

2. В результаті будь-якого циклічного процесу функція стану не змінюється $\oint df = 0$.

Параметри системи можуть залежати або не залежати від часу. В залежності від цього розрізняють такі *стани* системи:

▪ **стаціонарний**, коли параметри системи не змінюються з часом, але в системі можуть бути потоки маси або енергії;

▪ **рівноважний**, коли параметри системи не залежать від часу і не має потоків;

▪ **нерівноважні**, коли параметри системи залежать від часу.

Якщо хоча б один із параметрів системи змінюється з часом, то кажуть, що в системі проходить **процес**. Процеси бувають:

▪ **оборотні**, коли перехід системи з одного стану в інший і в зворотному напрямку проходить по одному і тому ж шляху, і після повернення системи в початковий стан в навколишньому середовищі не залишаються макроскопічні зміни;

▪ **рівноважний** або **квазістатичний**, який проходить під дією безкінечно малої різниці сил;

▪ **нерівноважні** або **необоротні**, коли параметри змінюються з кінцевою швидкістю.

Крім того процеси бувають:

ізотермічні, $T = \text{const}$;

ізохорні, $V = \text{const}$;

ізобарні, $P = \text{const}$;

адіабатичні, $q = 0$.

Вся термодинаміка заснована на двох постулатах і трьох законах.

Основний постулат термодинаміки: *Будь-яка ізольована система з часом приходить в рівноважний стан і самочинно не може з нього вийти.*

Це положення обмежує розмір систем, які описує термодинаміка. Воно не виконується для систем астрономічного масштабу і мікроскопічних систем із малим числом часточок. Системи галактичного розміру самочинно не приходять в стан рівноваги завдяки далекодіючим гравітаційним силам, а мікроскопічні системи можуть самочинно виходити із стану рівноваги; це явище називається *флуктуація*. Статистична фізика показує, що відхилення від рівноваги має амплітуду порядку $1/\sqrt{N}$, де N – число часточок в системі. Таким чином, нижня межа для числа часточок в термодинамічній системі – порядку 10^{18} .

Перехід системи в рівноважний стан називається *релаксацією*. Основний постулат нічого не говорить про час реакції. Термодинаміка дозволяє встановити лише можливість проходження процесів, але не може визначити швидкості цих процесів.

Другим постулатом, або нульовим законом термодинаміки описуються властивості систем, які знаходяться в стані теплової рівноваги: *Якщо система А знаходиться в тепловій рівновазі з системою В, а та в свою чергу з системою С, то системи А і С також знаходяться в тепловій рівновазі.*

Цей параметр вводить поняття *температура*. Системи, які знаходяться в тепловій рівновазі мають однакову температуру.

З нульового закону виходить, що в рівновазі внутрішні параметри системи являються функціями зовнішніх параметрів і температури. Рівняння, яке об'єднує внутрішні параметри з зовнішніми і температурою називається

рівнянням стану термодинамічної системи. Для ідеальних газів це рівняння носить назву Менделєєва–Клапейрона:

$$pV = \nu RT$$

де ν – кількість речовини в молях; R – універсальна газова стала: $R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 1,987 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 0,0821 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

Реальні гази описуються іншими рівняннями:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{– рівняння Ван-дер-Ваальса}$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2} \quad \text{– рівняння Бертло}$$

$$p = \frac{RT}{V-b} \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) \quad \text{– рівняння Дітерічі-1}$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^{5/3}} \quad \text{– рівняння Дітерічі-2}$$

Всі ці рівняння записані для одного моля газу; величина a і b – індивідуальні сталі газів.

Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки це фактично закон збереження енергії. Він читається так: *енергія ізольованої системи постійна. В неізольованих системах енергія може змінюватися за рахунок роботи яку виконує система над навколишнім середовищем, або за рахунок теплообміну з навколишнім середовищем.*

Для опису цих змінних вводять функцію стану – внутрішню енергію U і дві функції переходу – теплоту q і роботу A . Математично перший закон термодинаміки можна виразити так:

$$\Delta U = q - A$$

Зміна внутрішньої енергії дорівнює різниці між теплотою, яка надається системі і роботою, яку виконує система. Механічну роботу, яку виконує система при розширенні проти зовнішнього тиску розраховують за формулою:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dv$$

Якщо процес розширення оборотний, то зовнішній тиск відрізняється від тиску самої системи (газові системи) на безкінечно малу величину, а тому у формулі можна підставляти тиск самої системи, який визначають або за рівнянням Менделєєва–Клапейрона, або Ван–дер–Ваальса. Роботу ідеального газу в деяких процесах розширення $V_1 \rightarrow V_2$ можна визначити за такими рівняннями:

Ізобарний процес ($p - \text{const}$)

$$A = p(V_2 - V_1)$$

Ізотермічний процес ($T - \text{const}$)

$$A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}; A = \nu RT \ln \frac{P_1}{P_2};$$

Ізохорний процес ($V - \text{const}$)

$$A = 0$$

Адіабатичний процес ($q = 0$)

$$A = \nu C_V (T_1 - T_2)$$

При оборотних процесах робота буде максимальна.

Теплота може переходити в систему при нагріванні. Для розрахунку теплоти використовують поняття *теплоємності*, яка визначається так:

$$C = \frac{dq}{dT}$$

Теплоємність буває **питома** – віднесена до одиниці маси, **мольна** – до моля речовини.

Якщо нагрівання проходить при постійному об'ємі, чи постійному тиску, то теплоємність позначають відповідним нижнім індексом:

$$C_V = \left(\frac{dq}{dT} \right)_V; C_P = \left(\frac{dq}{dT} \right)_P$$

Кінцеву теплоту яку одержує система при нагріванні можна розрахувати як інтеграл:

$$q = \int_{P_1}^{P_2} C dT$$

Теплоємність – це експериментально виміряна величина. В термодинамічних таблицях наведені значення теплоємності при $298^\circ K$, та коефіцієнти які описують її залежність від температури. Для деяких речовин теплоємність можна оцінити методами статистичної термодинаміки. Так, при кімнатній температурі мольна теплоємність для одноатомних газів дорівнює:

$$C_V = \frac{3}{2} R, C_P = \frac{5}{2} R, \text{ а для двохатомних } - C_V = \frac{5}{2} R, C_P = \frac{7}{2} R.$$

Відношення $\frac{C_P}{C_V}$ використовується для розрахунків в термодинаміці,

зокрема для адіабатичних оборотних процесів. Для одноатомних газів $\frac{C_P}{C_V} = \gamma =$

1,67, для двохатомних газів $\frac{C_P}{C_V} = \gamma = 1,40$.

Теплоємність визначають через теплоту, передану системі, але може бути зв'язана з внутрішньою енергією. При постійному об'ємі механічна робота не виконується і теплота дорівнює зміні внутрішньої енергії:

$$\Delta q = \Delta U, \text{ тому } C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

при постійному тиску теплота дорівнює зміні іншої функції стану, яка називається **ентальпія**:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Теплоємність C_p визначають як залежність ентальпії від температури:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

Із співвідношення між внутрішньою енергією та ентальпією виходить, що для моля ідеального газу $C_p - C_v = R$.

Внутрішню енергію можна розглядати, як функцію температури і об'єму:

$$dU = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V dT + \left(\frac{dU}{dV} \right)_T dV = C_v dT + \left(\frac{dU}{dV} \right)_T dV$$

Для ідеального газу експериментально встановлено, що внутрішня енергія не залежить від об'єму, тому:

$$dU = C_v dT$$

В ізотермічних процесах за участю ідеального газу внутрішня енергія не змінюється і робота розширення виконується тільки за рахунок поглинутої теплоти:

$$A = q$$

В адіабатичних процесах робота виконується тільки за рахунок зменшення внутрішньої енергії:

$$A = -\Delta U = \nu C_v (T_1 - T_2)$$

Цю роботу також можна визначити через початковий тиск та об'єм:

$$A = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}, \text{ де } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

При оборотному адіабатичному розширенні ідеального газу тиск і об'єм зв'язані рівнянням адіабати:

$$\begin{aligned} P_1 V_1^\gamma &= P_2 V_2^\gamma \\ P_1 V_1^{\gamma-1} &= P_2 V_2^{\gamma-1} \\ P_1^\gamma V_1^{1-\gamma} &= P_2^\gamma V_2^{1-\gamma} \end{aligned}$$

Тема 2. Термохімія.

Термохімія вивчає теплові ефекти хімічних реакцій, як правило, ці реакції проходять при постійному об'ємі або постійному тиску. З першого закону термодинаміки випливає, що при цих умовах теплота являється функцією стану.

При постійному об'ємі теплота дорівнює зміні внутрішньої енергії, а при постійному тиску – зміні ентальпії:

$$\Delta q_v = \Delta U; \Delta q_p = \Delta H$$

Основним законом термохімії є **закон Гесса**: *тепловий ефект хімічної реакції, що проходить при постійному тиску чи постійному об'ємі, не залежить від шляху реакції, а визначається лише станом реагентів та продуктів реакції.*

Іншими словами закон Гесса можна сформулювати так: *Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює зміні функції стану.*

Під тепловим ефектом хімічної реакції розуміють значення ΔH (яке просто називають ентальпією реакції) або ΔU реакції.

Якщо реакція проходить в рідкій або твердій фазі, де зміна об'єму незначна, то

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \approx \Delta U$$

Якщо в реакції приймають участь гази, то при постійній температурі:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta\nu RT$$

де $\Delta\nu$ – зміна числа молей газу в реакції.

Для того, щоб полегшити порівняння ентальпій різних реакцій, використовують поняття „стандартний стан”, „стандартні умови”.

Стандартний стан – це стан чистої речовини при тиску 1 бар ($= 10^5$ Па) або ($1,0125 \times 10^5$ Па) і заданій температурі. Ентальпію реакції між речовинами, які знаходяться в стандартному стані при температурі T , позначають $\Delta_r H_T^\circ$ (r означає „reaction”).

В термохімічних рівняннях вказують не лише формули речовин, а і їх агрегатний стан чи кристалічні модифікації.

Із закону Гесса випливають важливі наслідки, які дають можливість розраховувати ентальпії реакцій.

Наслідок 1. Стандартна ентальпія хімічної реакції дорівнює різниці стандартних ентальпій утворення продуктів реакції та реагентів з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum n_{1\Delta f} H_T^\circ(\text{продуктів реакції}) - \sum n_{1\Delta f} H_T^\circ(\text{реагентів}),$$

де n_1 та n_2 – стехіометричні коефіцієнти.

Стандартною ентальпією (теплотою) утворення речовини $\Delta_f H_T^\circ$ (f означає „formation”) при заданій температурі називають ентальпією реакції утворення 1 моль речовини з елементів, які знаходяться в найбільш стійкому, стандартному стані. Згідно з цим визначенням ентальпія утворення простих речовин в стандартному стані дорівнює 0, при будь-якій температурі. Стандартні ентальпії утворення речовин при температурі 298 °K наведені в довідниках.

Поняття „**ентальпія утворення**” використовується не лише для звичайних речовин, але для іонів в розчинах. При цьому за точку розрахунку приймають іон H^+ , для якого стандартна ентальпія утворення у водному розчині дорівнює нулю:

$$\Delta_f H_T^\circ(H^+) = 0$$

Наслідок 2. Стандартна ентальпія хімічної реакції дорівнює різниці ентальпій згорання реагентів і продуктів реакції з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

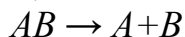
$$\Delta_r H_T^\circ = \sum n_1 \Delta_c H_T^\circ(\text{реагентів}) - \sum n_2 \Delta_c H_T^\circ(\text{продуктів реакції}),$$

де c – „combustion”.

Стандартною ентальпією (теплотою) згорання речовини називають ентальпію реакції повного окислення 1 моль речовини. Цей наслідок, як правило, використовують для розрахунків теплових ефектів органічних реакцій. При спалюванні органічних речовин розрахунок ведуть до оксиду карбону (IV), водяних парів та вищих оксидів елементів, що входять до складу сполуки.

Наслідок 3. Ентальпія хімічної реакції дорівнює різниці між енергією зв'язків, що розриваються, та енергією хімічних зв'язків, що утворюються.

Енергією зв'язку А–В називають енергію необхідну для розриву зв'язку і розведення часточок, що утримуються, на безмежну відстань :



Енергія зв'язку завжди знаходиться в межах позитивних значень.

Як правило термохімічні данні в довідниках подаються при температурі 298°K. Для розрахунків теплових ефектів при інших температурах використовують **рівняння Кірхгоффа** :

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \text{ (диференційна форма)}$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \text{ (інтегральна форма)}$$

$$D\Delta H_{T_2} = D\Delta H_{T_1} + DC_p(T_2 - T_1)$$

де ΔC_p – різниця ізобарних теплоємностей продуктів реакції та реагентів. Якщо різниця $T_2 - T_1$ невелика, то можна прийняти $C_p = \text{const}$. При великій різниці температур необхідно використовувати температурну залежність $\Delta C_p(T)$ типу:

$$\Delta C_p(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c^1/T^2$$

де коефіцієнти a, b, c і тому подібне для окремих речовин беруть із довідника, а знак Δ означає різницю ізобарних теплоємностей між продуктами реакції і реагентами з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Тема 3. Другий закон термодинаміки.

Згідно з другим законом термодинаміки теплота може довільно переходити тільки від більш нагрітого тіла до менш нагрітого. Встановлено, що в роботу може перетворитися тільки частина теплоти, яка переходить від нагрівача до холодильника, і тим більше, чим більша різниця температур.

$$A = q \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

де q – теплота, яка віддається нагрівачем; T_1 – температура нагрівача; T_2 – температура холодильника. Відношення A/q називається коефіцієнтом корисної дії і позначається літерою η .

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

На основі другого закону термодинаміки Клаузіус ввів поняття ентропії – термодинамічної функції системи.

Ентропія S – функція стану, володіє наступними властивостями:

$$dS \geq \frac{dq}{T},$$

де знак рівності відноситься до оборотних процесів, а знак більше – до необоротних.

Ця нерівність називається **нерівністю Клаузіуса**. Оскільки ентропія –

функція стану, то її зміна в будь-якому циклічному процесі дорівнює нулю.

Ентропію можна визначити за допомогою двох еквівалентних підходів: статичного та термодинамічного. Статичне визначення засновано на ідеї про те, що необоротні процеси в термодинаміці викликані переходом до більш ймовірного стану, а тому ентропія пов'язана з ймовірністю:

$$S = k \cdot \ln w,$$

де $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постійна Больцмана; w – термодинамічна ймовірність, тобто число мікростанів, які відповідають макростану системи. Це рівняння називають **рівнянням Больцмана**.

Термодинамічне визначення ентропії засноване на розгляді оборотних процесів:

$$\Delta S = \frac{q}{T},$$

де q – кількість теплоти, яка надана системі.

При ізотермічному плавленні чи випаровуванні

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \nu$$

де ΔH – теплота плавлення чи випаровування, ν – кількість речовини.

Якщо проходить ізотермічне розширення ідеального газу, то

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ і } \Delta S = \nu R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Якщо змінюється декілька параметрів, то

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = \nu (C_V \ln \frac{P_2}{P_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1})$$

Обчислення ΔS в необоротних процесах виконують за рівнянням для процесів оборотних. Якщо необоротний і оборотний процеси проходять в одних і тих же умовах, то $\Delta S_{\text{обор.}} = \Delta S_{\text{необор.}}$

На відміну від інших термодинамічних функцій ентропія має точку відліку, яка задається **постулатом Планка** (третій закон термодинаміки): *при абсолютному нулі $T = 0\text{K}$ всі ідеальні кристали мають однакову ентропію, рівну нулю.*

Постулат Планка дозволяє ввести поняття **абсолютної ентропії речовини**, тобто ентропії, яка обчислена від нульового значення при $T = 0$. Для розрахунку абсолютної ентропії речовин в стандартному стані потрібно знати залежність теплоємності C_p від температури для кожної з фаз, а також температури та ентальпії фазових переходів. Так, наприклад, абсолютна ентропія речовини в газовій фазі в стандартному стані при температурі T складається із таких складових:

$$S^\circ = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p(\text{тв})}{T} dT + \frac{\Delta H^\circ_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p(\text{рід})}{T} dT + \frac{\Delta H^\circ_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p(\text{газ})}{T} dT$$

Поблизу абсолютного нуля всі термодинамічні процеси проходять без зміни ентропії. Це твердження називається **тепловою теоремою Нернста**.

В термодинамічних таблицях, як правило, подають значення абсолютної ентропії в стандартних умовах при температурі 298 K. Позначається S^0_{298} .

Значення абсолютної ентропії речовин в стандартних умовах використовується для розрахунку зміни ентропії в хімічних реакціях.

$$\Delta_r S^0 = \sum n_2 S^0_{\text{продукт}} - \sum n_1 S^0_{\text{реагентів}},$$

де n_1, n_2 – стехіометричні коефіцієнти.

Для розрахунку ентропії хімічних реакцій при температурі T_2 можна скористатися таким рівнянням:

$$dS^0_{T_2} = dS^0_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dC_p}{T} dT$$

де T_1 – стандартна температура (298 K), $\Delta S^0_{T_2} = \Delta S^0_{T_1} + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$;

Термодинамічними потенціалами, або характеристичними функціями називаються термодинамічні функції, які містять в собі всю термодинамічну інформацію про систему. Найбільше значення для конкретних термодинамічних розрахунків мають потенціали: **енергія Гельмгольца (ΔF)** та **енергія Гіббса (ΔG)**. Вони визначаються за рівнянням Гельмгольца та Гіббса:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Зменшення енергії Гельмгольца в будь-якому процесі при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ дорівнює максимальній механічній роботі, яку може виконати система в цьому процесі:

$$\Delta F_1 - \Delta F_2 = A_{\text{max}} (=A_{\text{обор}}).$$

Таким чином ΔF дорівнює тій частині внутрішньої енергії ($\Delta U = \Delta F + T\Delta S$) яка може перетворитися в роботу.

Аналогічно, зменшення ΔG в будь-якому процесі при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ рівна максимальній немеханічній роботі, яку може виконати система в цьому процесі:

$$\Delta G_1 - \Delta G_2 = A_{\text{max}}$$

В стані рівноваги ΔF та $\Delta G = 0$. Якщо $\Delta_r F$ та $\Delta_r G < 0$ то реакція можлива, а якщо $\Delta_r F$ та $\Delta_r G > 0$, то реакція не можлива.

Залежність енергії Гіббса і Гельмгольца від температури можна описати за допомогою **рівняння Гіббса-Гельмгольца**:

$$\left(\frac{d \div (F/T)}{dT} \right)_V = -\frac{U}{T^2}; \quad \left(\frac{d \div (G/T)}{dT} \right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

Енергію Гіббса реакції можна розрахувати за табличними даними:

$$\Delta_r G^0 = \sum n_2 \Delta_f G^0_{\text{продуктів}} - \sum n_1 \Delta_f G^0_{\text{реагентів}}.$$

де $\Delta_f G^0$ – енергія Гіббса утворення в стандартних умовах, n_1 та n_2 – стехіометричні коефіцієнти.

Тема 4. Хімічна кінетика

Основні завдання хімічної кінетики:

– розрахунки швидкостей реакцій і визначення кінетичних кривих, тобто залежності концентрацій реагуючих речовин від часу (пряма задача);

– визначення механізмів реакцій по кінетичним кривим (зворотна задача).

Швидкість хімічних реакцій описують зміною концентрацій реагуючих речовин за одиницю часу.

$$g = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

де $\Delta C = C_2 - C_1$, $\Delta t = t_2 - t_1$

Виражена в такий спосіб швидкість хімічної реакції, називається середньою, а справжня швидкість реакції виражається рівнянням:

$$g = \pm \frac{dC}{dt}$$

Швидкість реакції завжди додатня.

Швидкість реакції залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури і присутності каталізатора. Залежність швидкості реакції від концентрації описується основним постулатом хімічної кінетики – **законом діючих мас**: швидкість хімічної реакції в кожний момент часу пропорційна поточним концентраціям реагуючих речовин, в деякому степені:

$$g(t) = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y,$$

де k – константа швидкості (не залежить від концентрації); x , y – деякі числа, які називають *порядком реакції по речовинам A і B*, відповідно. Ці числа в загальному випадку не пов'язані з коефіцієнтами a і b в рівнянні реакції. Сума показників степеня $x+y$ називається *загальним порядком реакції*. Порядок реакції може бути позитивним або негативним, цілим або дробовим.

Більшість хімічних реакцій складається із кількох стадій, які називаються **елементарними реакціями**.

Під елементарною реакцією зазвичай розуміють одиничний акт утворення або розриву хімічного зв'язку, що протікає через утворення перехідного комплексу. Число частинок, що беруть участь в елементарній реакції, називають **молекулярністю** реакції.

Елементарні реакції бувають лише трьох типів:

– мономолекулярні ($A \rightarrow B + \dots$),

– бімолекулярні ($A + B \rightarrow D + \dots$)

– тримолекулярні ($2A + B \rightarrow D + \dots$).

Кінетика простих реакцій. В даному розділі ми складемо на основі закону діючих мас і вирішимо кінетичні рівняння для необоротних реакцій цілого порядку.

Реакції 0-го порядку. Швидкість цих реакцій не залежить від концентрації:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]_0 - kt,$$

де $[A]_0$ – концентрація вихідної речовини.

Нульовий порядок зустрічається в гетерогенних і фотохімічних реакціях.

Реакції 1-го порядку. В реакціях типу $A \rightarrow B$ швидкість прямо пропорційна концентрації:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$$

при вирішенні кінетичних рівнянь часто використовують наступні позначення: початкова концентрація $[A]_0 = a$, поточна концентрація $[A] = a - x(t)$, де $x(t)$ – концентрація речовини A , яка прореагувала.

В цих позначеннях кінетичне рівняння для реакції 1-го порядку і його вирішення мають вигляд:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x)$$

$$x(t) = a \cdot [1 - \exp(-kt)]$$

Рішення кінетичного рівняння записують і в іншому вигляді, яке зручне для аналізу порядку реакції:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

Час, за який розпадається половина речовини A , називається періодом піврозпаду $\tau_{1/2}$. Він визначається рівнянням $x(\tau_{1/2}) = a/2$ і дорівнює

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Реакції 2-го порядку. В реакціях типу $A+B \rightarrow D+\dots$ швидкість прямо пропорційна похідній концентрації:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]$$

Початкові концентрації речовин:

$$[A]_0 = a, [B]_0 = b;$$

поточні концентрації:

$$[A] = a - x, [B] = b - x$$

При вирішенні цього рівняння виділяють два випадки:

1. Однакові початкові концентрації речовин A і B : $a=b$. Кінетичне рівняння має вигляд:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x)^2$$

Вирішення цього рівняння записують в різних формах:

$$x = \frac{a^2 kt}{1 + akt}, \quad kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}$$

період піврозпаду речовин A і B однаковий і дорівнює:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ka}$$

2. Початкові концентрації речовин A і B різні: $a \neq b$. Кінетичне рівняння

має вигляд:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x) \cdot (b-x)$$

Вирішення цього рівняння можна записати наступним чином:

$$kt = \frac{1}{a-b} \ln \left[\frac{(b-x) \cdot a}{a \cdot (b-x)} \right] = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left[\frac{[A] \cdot [B]_0}{[A]_0 \cdot [B]} \right]$$

Періоди піврозпаду речовин А і В різні:

$$\tau_{1/2}(A) \neq \tau_{1/2}(B)$$

Реакції n-го порядку. $nA \rightarrow D + \dots$

Кінетичне рівняння має вигляд:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)^n$$

Вирішення кінетичного рівняння:

$$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right)$$

Період піврозпаду речовини А обернено пропорційний (n-1)-й степені початкової концентрації:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k \cdot (a-1) \cdot a^{n-1}}$$

Методи визначення порядку реакції. Загальний метод визначення порядку реакції заснований на законі діючих мас:

$$\mathcal{G} = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$$

Уявимо, що речовина В знаходиться у великому надлишку, і її концентрація мало змінюється в ході реакції. Тоді порядок реакції по речовині А можна визначити, змірявши швидкість реакції при двох концентраціях А. Записуючи дане рівняння для двох моментів часу в логарифмічній формі і віднявши один вираз від іншого, знайдемо порядок x:

$$\eta = \frac{\ln(\mathcal{G}_2 - \mathcal{G}_1)}{\ln \left(\frac{[A]_2}{[A]_1} \right)}$$

У випадку, якщо є більше двох експериментальних точок, можна записати кінетичні дані в координатах $\ln \mathcal{G} - \ln [A]$ і представити їх в лінійному вигляді за допомогою методу найменших квадратів. Тоді порядок реакції x буде рівний тангенсу кута нахилу прямої.

Якщо реакція має цілий порядок, то для визначення порядку використовують різні методи. Метод підстановки заключається в тому, що кінетичні дані представляються у вигляді:

$$kt = f[A]$$

де функція f відповідає вирішенню кінетичного рівняння для одного з цілих порядків. Якщо величина k, визначена таким чином, буде постійною, то ми вгадали, тобто вибрали вірний порядок. Якщо k змінюватиметься з часом, то треба

вибрати функцію f , що відповідатиме другому порядку.

Інший спосіб визначення цілого порядку полягає у вимірюванні залежності часу протікання реакції від початкової концентрації. З рішення кінетичного рівняння для реакції n -го порядку витікає, що час τ_x , за який степінь перетворення досягне x , обернено пропорційний $(n-1)$ -й ступені початкової концентрації:

$$\tau_x \approx a^{-(n-1)}$$

Вимірюючи час перетворення τ_x при двох початкових концентраціях, можна визначити порядок n за формулою:

$$n = 1 + \frac{\ln \left[\frac{\tau_{x2}}{\tau_{x1}} \right]}{\ln \left[\frac{a_1}{a_2} \right]}$$

Відзначимо, що різні початкові концентрації можна вибирати на одній й тій же кінетичній кривій.

Вплив температури на швидкість хімічних реакцій. З якісних міркувань зрозуміло, що швидкість реакції повинна збільшуватися із зростанням температури, оскільки при тому зростає енергія частинок, що стикаються, і підвищується вірогідність того, що при зіткненні відбудеться хімічне перетворення. Для кількісного опису температурних ефектів в хімічній кінетиці використовують два основні співвідношення – правило Вант-Гоффа й рівняння Арреніуса.

Правило Вант-Гоффа формулюється так: *при нагріванні на 10°C швидкість більшості хімічних реакцій збільшується в 2–4 рази.*

Математично це означає, що швидкість реакції залежить від температури степеневим чином:

$$\frac{g_2}{g_1} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

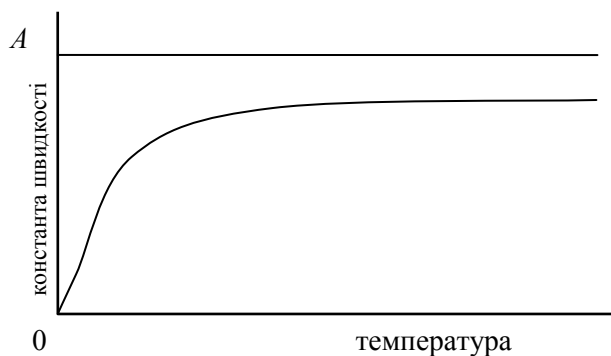
де γ – температурний коефіцієнт швидкості ($\gamma = 2-4$). Правило Вант-Гоффа є вельми грубим і застосовується тільки в дуже обмеженому інтервалі температур.

Набагато більш точним є **рівняння Арреніуса**, що описує температурну залежність константи швидкості:

$$k = A \exp \left[-\frac{E_A}{RT} \right]$$

де R – універсальна газова постійна; A – предекспоненціальний множник, який не залежить від температури, а визначається тільки видом реакції; E_A – **енергія активації**, яку можна охарактеризувати як деяку порогову енергію: тобто, якщо енергія часточок, які стикаються менше E_A то при зіткненні реакція не відбудеться, якщо енергія перевищує E_A , реакція відбудеться. Енергія активації не залежить від температури.

Графічно залежність $k(T)$ виглядає наступним чином:



При низьких температурах хімічні реакції майже не протікають: $k(T) \rightarrow 0$.

При дуже високих температурах константа швидкості прагне до граничного значення: $k(T) \rightarrow A$. Це відповідає тому, що всі молекули являються хімічно активними і кожне зіткнення приводить до реакції.

Енергію активації можна визначити, змірявши константу швидкості при двох температурах.:

$$E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Більш точно енергію активації визначають за значенням константи швидкості при декількох температурах. Для цього рівняння Арреніуса записують в логарифмічній формі:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

і записують експериментальні дані в координатах $\ln k - 1/T$. Тангенс кута нахилу отриманий прямою дорівнює $-E_A/R$.

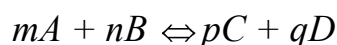
Для деяких реакцій предекспоненціальний множник слабо залежить від температури. В цьому випадку визначають так звану практичну енергію активації:

$$E_{np} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

Якщо предекспоненціальний множник – постійний, то практична енергія активації дорівнює арреніусовській енергії активації: $E_{np} = E_A$.

Тема 5. Термодинаміка рівноваги

В основі вчення про хімічну рівновагу лежить закон діючих мас. Для реакції загального вигляду:



можна записати

$$K_c = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

Величина K_c називається константою хімічної рівноваги, а рівняння – математичним виразом закону діючих мас стосовно оборотних реакцій. В такому вигляді вираз константи рівноваги застосовується, як правило, до ідеальних систем.

Якщо в реакції приймають участь газоподібні речовини, то концентрація

виражається через парціальний тиск газів. Константу рівноваги в цьому випадку позначають K_p , а рівняння хімічної рівноваги набуває вигляду:

$$K_p = \frac{P^p \cdot P^q}{P^m \cdot P^n}$$

де $P(A)$, $P(B)$, $P(C)$, $P(D)$ – парціальні тиски газів в рівновазі.

Зв'язок K_c та K_p виражається рівнянням:

$$K_p = K_c (RT)^{p+q-(m+n)}$$

$$K_c = K_p (RT)^{m+n-(p+q)}$$

якщо реакція йде без зміни числа молекул, то $K_p = K_c$.

Константа рівноваги може бути виражена також через рівноважні мольні частки χ_i компонентів

$$K_\chi = \frac{\chi_c^p \times \chi_d^q}{\chi_a^m \times \chi_b^n}$$

Для ідеальних газів $P_i = C_i RT$ і $P_i = \chi_i P$, де P – загальний тиск, а тому K_p , K_c та K_χ зв'язані таким співвідношенням:

$$K_p = K_c (RT)^{(p+q)-(m+n)} = K_\chi \times P^{(p+q)-(m+n)}$$

На хімічну рівновагу можна діяти зовнішніми факторами і зміщувати рівновагу в потрібний бік (**принцип Ле Шательє**): якщо змінюється одна з умов, при яких система знаходиться в стані хімічної рівноваги, то рівновага зміщується в напрямку тієї реакції, яка протидіє даній зміні.

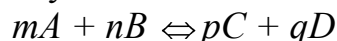
Зміщення хімічної рівноваги в основному визначається:

1. концентрацією реагуючих речовин та продуктів реакції;
2. тиском, якщо реагуючі речовини знаходяться в газоподібному чи пароподібному стані;
3. температурою, при якій проходить хімічний процес.

Причиною зміщення хімічної рівноваги при зміні концентрації, тиску чи температури є порушення рівності швидкостей прямої і зворотної реакцій. Якщо зміна умов реакції призводить до однакової зміни прямої і зворотної реакцій, зміщення хімічної рівноваги не буде.

Для гетерогенних систем константа рівноваги буде визначатися відношенням концентрацій або парціальних тисків речовин в рідкому або газоподібному стані.

Для реакції загального вигляду:



максимальна робота A_V при постійному об'ємі і температурі визначається рівнянням:

$$A_V = RT \left(\ln K_c - \ln \frac{[C]_0^p \times [D]_0^q}{[A]_0^m \times [B]_0^n} \right),$$

де $[C]_0$, $[D]_0$, $[A]_0$, $[B]_0$ – початкові концентрації речовин. Якщо реакція проходить при постійному тиску та температурі, то максимальна робота A_p виражається рівнянням:

$$A_p = RT \left(\ln K_p - \ln \frac{P_0^p(C) \times P_0^q(D)}{P_0^m(A) \times P_0^n(B)} \right),$$

де P_0 – початковий нерівноважний парціальний тиск реагуючих речовин.

Ці рівняння називаються ізотерми хімічної реакції Вант – Гоффа.

Якщо A_V чи $A_p > 0$, то така реакція можлива за даних умов, тобто реакція може проходити довільно в прямому напрямку, якщо ж A_V чи $A_p < 0$, то вона довільно може проходити в зворотному напрямку. Якщо A_V чи $A_p = 0$ – то система в рівновазі.

Властивість речовин вступати між собою в хімічну взаємодію називається хімічною спорідненістю.

Якщо концентрація реагентів і продуктів реакції в нерівноважних умовах дорівнює 1 моль/л , а температура 298 K (стандартні умови), то ізотерма реакції має вигляд:

$$A_V^0 = RT \ln K_C.$$

Ізотерма реакції, виражена через парціальний тиск в стандартних умовах має вигляд:

$$A_p^0 = RT \ln K_p - RT \ln 1,0125 \cdot 10^5 \cdot \Delta v,$$

де Δv – зміна кількості речовини газоподібних продуктів реакції і реагентів.

Після логарифмування і підстановки $R = 8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$ одержуємо:

$$A_p^0 = RT \ln - 95.82 \cdot \Delta v \cdot T.$$

Оскільки A_V та ΔF відображають один і той же процес, то їх можна виразити одне через друге: $A_V = -\Delta F$.

Аналогічно можна виразити ΔG^0 через A_p^0 :

$$-\Delta G_{298}^0 = A_p^0 = RT \ln K_p - 95,82 \cdot \Delta v \cdot T.$$

Якщо початкові парціальні тиски дорівнюють одиниці, то можна записати:

$$-\Delta_r G^0 = RT \ln K_p \text{ звідси } K_p = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right]$$

Залежність константи рівноваги від температури визначається рівняннями ізохори та ізобари реакцій Вант – Гоффа:

$$\lg \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} = \frac{\Delta U}{2.3 \cdot R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2};$$

$$\lg \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H}{2.3 \cdot R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}.$$

де ΔU та ΔH зміна внутрішньої енергії та ентальпії відповідно.

Основний закон фазової рівноваги часто називають правилом фаз Гіббса. Правило фаз встановлює кількісний зв'язок між числом фаз, які є в рівноважній системі за даних умов, складом системи і числом незалежних змін, мінімально необхідно для стану системи.

Формулюється **правило фаз Гіббса** так: *в рівноважній системі сума чисел*

фаз і ступінь свободи дорівнює числу компонентів збільшеному на два:

$$\Phi + C = K + 2,$$

де Φ – число фаз, C – число ступенів свободи (варіантність системи), K – число незалежних компонентів.

В фізичних системах, де відсутні хімічні реакції, число незалежних компонентів дорівнює числу складових частин, а в хімічних системах число незалежних компонентів завжди менше числа складових частин (загального числа компонентів) на число рівноваг.

Число ступенів свободи в рівноважній системі – число незалежних змінних параметрів (температура, тиск, концентрація), які можна змінювати не порушуючи рівновагу, тобто не змінюючи числа фаз в системі. Число ступенів свободи визначає варіантність системи.

Правило фаз Гіббса виведено з врахуванням трьох параметрів системи: температури, тиску, концентрації. Якщо стан системи залежить від більшого числа параметрів, то правило фаз виражається таким рівнянням:

$$\Phi + C = K + n,$$

де n – число незалежних змінних параметрів мінус 1.

Для конденсованих систем правило фаз набуває такого вигляду:

$$\Phi + C = K + 1,$$

Так як тиск в цьому випадку мало впливає на стан рівноваги системи.

Закономірності, що пов'язані з перетворенням однієї фази в іншу, визначається **рівнянням Клапейрона – Клаузіуса**:

$$\Delta H = \frac{dP}{dT} T \times \Delta V$$

де ΔH – молярна ентальпія фазового переходу (випаровування, кипіння, плавання, сублімації, алотропного перетворення та ін.); ΔV – зміна об'єму при даному фазовому переході; $\frac{dP}{dT}$ – похідна рівняння, яка зв'язує зміну температури і тиску при умові збереження рівноваги між обома фазами.

Враховуючи слабку залежність температури переходу між конденсованими фазами від тиску, то для процесів плавлення і алотропних переходів рівняння має вигляд:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T \Delta V}{\Delta H},$$

а для процесів випаровування та сублімації:

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

а після інтегрування з врахуванням, що $\Delta H = const$ одержимо:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ або } P_2 = P_1 \exp \left[\frac{\Delta H}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

Тема 6. Колігативні властивості розчинів

Розчином називають гомогенну систему, яка складається з двох або декількох компонентів.

Стан розчину визначається температурою, тиском і складом. Кількісний склад розчину може бути виражений різними способами і в різних одиницях. Розглянемо найбільш широко вживані з них.

1. **Масова частка** ω_i – відношення маси одного компонента розчину до загальної маси розчину.

$$\omega_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_K}$$

де m_1, m_2, m_k – маси компонентів розчину.

2. **Молярна частка** χ_i – відношення кількості речовини одного компонента до загальної кількості речовини в суміші:

$$\chi_s = \frac{\nu_i}{\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_K}$$

Сума молярних частинок всіх компонентів дорівнює одиниці:

$$\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots + \chi_K = 1.$$

3. **Об'ємна частка** φ_i – відношення об'єму одного компонента, що міститься в розчині, до загального об'єму розчину:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V_1 + V_2 + \dots + V_K}$$

де V_1, V_2, V_k – об'єми компонентів.

Для ідеальних газів склад, виражений в об'ємних частках, співпадає з молярною часткою.

Масова, молярна і об'ємна частки компонентів речовин – відносні величини, тому одиницями виміру для них є частки від одиниці або відсотки.

4. **Молярна концентрація** $C(x)$ часточок X – відношення кількості речовини $\nu(x)$, що міститься в розчині до об'єму V розчину:

$$C(x) = \frac{\nu(x)}{V} = \frac{m(x)}{M(x) \cdot V}$$

Розмірність молярної концентрації в системі СІ є $\text{моль}/\text{м}^3$. Часто використовують не системну одиницю $\text{моль}/\text{л}$ або $\text{моль}/\text{дм}^3$.

5. **Молярна концентрація еквівалентна** $C\left(\frac{1}{Z}X\right)$ – відношення кількості речовини $\nu\left(\frac{1}{Z}X\right)$ еквівалентна до загального об'єму V розчину:

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{\nu\left(\frac{1}{z}X\right)}{V} = \frac{m\left(\frac{1}{z}X\right)}{M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V} \quad \text{або} \quad C\left(\frac{1}{z}X\right) = z \cdot C(X),$$

де z – число еквівалентності. Для даної речовини визначається як добуток ступеня окислення металу (кислотного залишку) на число атомів металу (число кислотних залишків) в молекулі.

Одиницею в системі СІ молярної концентрації еквівалента є $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$. Часто користуються $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ або $\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$.

6. **Моляльність** $b_{(x)}$ **розчину** – кількості речовини $\nu_{(x)}$ розчинених часточок x до маси розчинника:

$$b_{(x)} = \frac{\nu_{(x)}}{m}$$

В системі СІ моляльність виражають $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

Для переходу від одного способу вираження складу розчину до іншого необхідно знайти молярні маси розчинника (M_1) та розчиненої речовини (M_2), а для ряду випадків і густину розчину (ρ). Нижче подані формули для такого переходу, де всі величини повинні бути виражені в одиницях СІ: молярні маси в $\frac{\text{кг}}{\text{моль}}$, густина в $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, молярна концентрація $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$, моляльність в $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$, а масова і молярна частки в частках від одиниці:

$$\omega = \frac{\chi \cdot M_2}{M_1 - \chi(M_1 - M_2)} = \frac{b \cdot M_2}{1 + bM_2} = \frac{c \cdot M_2}{\rho};$$

$$\chi = \frac{\omega \cdot M_1}{M_2 + \omega(M_1 - M_2)} = \frac{b \cdot M_1}{1 + b \cdot M_1} = \frac{c \cdot M_1}{\rho + c(M_1 - M_2)};$$

$$b = \frac{\omega}{M_2(1 - \omega)} = \frac{\chi}{M_1 - \chi \cdot M_1} = \frac{c}{\rho - c \cdot M_2};$$

$$c = \frac{\omega \cdot \rho}{M_2} = \frac{\rho \cdot \chi}{(1 - \chi)M_1 + \chi \cdot M_2} = \frac{\rho \cdot b}{1 + b \cdot M_2};$$

Тиск насиченої пари рідини є постійною величиною для даної температури. При розчиненні в даній рідині іншої речовини тиск насиченої пари її знижується. Для розбавлених розчинів існує **закон Рауля**: *відносне пониження тиску пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини*:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \chi_2,$$

де P_0 – тиск пари розчинника над чистим розчинником; P – тиск пари розчинника над розчином; χ_2 – молярна частка розчиненої речовини.

Рівняння Рауля можна виразити в іншому вигляді:

$$P = P_0 \cdot \chi_1$$

тиск пари розчинника над розчином дорівнює добутку тиску пари над чистим розчинником на мольну частку розчинника (χ_1). Для дуже розбавлених розчинів рівняння Рауля набуває вигляду:

$$\frac{P_0 - P}{P} = \frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{m_2 \cdot M_1}{m_1 \cdot M_2},$$

де ν_2 та ν_1 – кількість розчиненої речовини та кількість розчинника відповідно; m_1 , m_2 , M_1 , M_2 – маси та молярні маси розчинника та розчиненої речовини відповідно.

Рідини замерзають при тій температурі, при якій тиск насиченої пари над рідкою і твердою фазою однаковий. Так як тиск насиченої пари розчинника над розчином завжди менший, ніж над чистим розчинником, то розбавлені розчини замерзають при більш низькій температурі, ніж розчинник. Для таких розчинів Рауль знайшов, що зниження температури замерзання розчину пропорційна його моляльності:

$$\Delta t_3 = K \cdot b$$

де Δt_3 – зниження температури замерзання розчину, що дорівнює різниці температур замерзання розчинника (t_0) і розчину (t_3), $\Delta t = t_0 - t_3$; b – моляльність розчину; K – константа, яка називається молярним зниженням точки замерзання розчинника, або кріоскопічна постійна. Вона чисельно дорівнює зниженню температури замерзання розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини на 1 кг розчинника, якщо властивості розбавленого розчину зберігаються до даної концентрації. Величина K залежить тільки від природи розчинника. Враховуючи, що моляльна концентрація виражається через маси розчинника і розчиненої речовини, то:

$$\Delta t_3 = \frac{K \cdot m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot M_2},$$

де m_2 і M_2 – маса та молярна маса розчиненої речовини; m_1 – маса розчинника.

За допомогою цього рівняння експериментально знаходять кріоскопічну сталу. Вона може бути розрахована теоретично виходячи з фізичних властивостей розчинника за рівнянням Вант – Гоффа:

$$K = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{ф.п.}}$$

де R – газова стала, $8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; T_0 – температура замерзання розчинника в Кельвінах; $\Delta H_{ф.п.}$ – питома ентальпія фазового переходу (плавлення) в $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$.

Рідина закипає при температурі, коли тиск насиченої пари рідини дорівнює атмосферному тиску. Кипіння це процес внутрішнього пароутворення. Тиск насиченої пари над розчином нелетких або мало летких речовин менший за тиск насиченої пари розчинника, тому ці розчини киплять при більш високій температурі, ніж розчинник. Для розбавлених розчинів таких речовин Рауль встановив, що підвищення температури кипіння розчину пропорційно його моляльності:

$$\Delta t_K = E \cdot b, \quad \Delta t_K = \frac{E \cdot m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot M_2},$$

де Δt_K – підвищення температури кипіння розчинів, яке дорівнює різниці між температурою кипіння розчину (t_K) і розчинника (t_0): $\Delta t_K = t_K - t_0$; E – ебуліоскопічна стала; m_1 , m_2 – маси розчиненої речовини і розчинника відповідно; M_2 – молярна маса розчиненої речовини.

Ебуліоскопічна постійна залежить від природи розчинника і не залежить

від природи розчиненої речовини. Вона чисельно дорівнює підвищенню температури кипіння моляльного розчину ($b = 1$), за умови збереження властивостей розбавленого розчину до цієї концентрації. Вона може бути розрахована за рівнянням Вант – Гоффа:

$$E = \frac{R \cdot T_0^2}{\Delta H_{\text{ф.п.}}},$$

де R – газова стала ($\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$); T_0 – температура кипіння розчинника в Кельвінах; $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – питома ентальпія фазового переходу (випаровування) в $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$.

Направлена дифузія через мембрану називається **осмосом**. Тиск, який з'являється в результаті цього процесу називається осмотичним тиском і позначається $P_{\text{осм.}}$ (Π). Вант–Гофф встановив, що осмотичний тиск розбавлених розчинів підкоряється законам аналогічним до законів ідеальних газів, і зокрема, **закону Менделєєва–Клапейрона**:

$$PV = \nu RT,$$

де P – тиск; V – об'єм; ν – кількість речовини; R – газова стала; T – абсолютна температура.

Звідси:

$$P_{\text{осм}} = \frac{\nu RT}{V}.$$

Враховуючи, що $\frac{\nu}{V} = c$, рівняння Вант – Гоффа набуває вигляду:

$$P_{\text{осм}} = CRT,$$

де C – молярна концентрація ($\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$); R – газова стала ($\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$); T – абсолютна температура (К^0).

В системі СІ розмірність $P_{\text{осм.}}$ – Паскаль (Па).

Для дуже розбавлених розчинів, коли молярну концентрацію розчину можна прирівняти до моляльності, користуються наступною формулою:

$$\frac{P_{\text{осм.1}}}{P_{\text{осм.2}}} = \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2},$$

де $P_{\text{осм.1}}$ та $P_{\text{осм.2}}$ – осмотичні тиски першого і другого розчинів відповідно; Δt_1 та Δt_2 – зниження температури замерзання їх.

Якщо рідка суміш складається з двох компонентів A і B , летких в чистому стані, то обидва вони будуть міститись в насиченому парі.

Загальний тиск пари ($P_{\text{заг}}$) дорівнює сумі парціальних тисків компонентів (P_A і P_B):

$$P_{\text{заг}} = P_A + P_B.$$

В тих випадках, коли рідини утворюють ідеальні розчини, парціальні тиски компонентів підкоряються закону Рауля.

$$P_A = P_A^0 \cdot \chi_A$$

$$P_B = P_B^0 \cdot \chi_B$$

де P_A^0 і P_B^0 – тиск насиченої пари відповідних компонентів над чистими рідинами; χ_A і χ_B – мольні частки компонентів.

$$\chi_A + \chi_B = 1$$

$$P_{\text{заг}} = P_A^0 \cdot \chi_A + P_B^0 \cdot \chi_B$$

Враховуючи $\chi_A = 1 - \chi_B$.

$$P_{\text{заг}} = P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0) \cdot \chi_B$$

Ці рівняння показують, що між тиском пари і складом суміші існує лінійна залежність. Але в більшості випадків, залежність тиску пари рідких сумішей з двох компонентів від їх складу має не лінійну залежність. На кривих залежності тиск пари – склад суміші є максимумами або мінімумами. В цих випадках для визначення складу суміші і пари користуються діаграмами і **законами Коновалова**.

Перший закон Коновалова: пар, збагачений тим компонентом, при додаванні якого до рідкої суміші, підвищується загальний тиск пари над нею.

Другий закон Коновалова: точки максимуму і мінімуму на кривій загального тиску пари відповідають сумішам, склад яких однаковий зі складом рівноважної з ними пари. Такі суміші називаються **азеотропними**, або постійно киплячими.

Залежність розчинності газів в рідині від тиску підкоряється **закону Генрі:** при постійній температурі розчинність газу в розчині пропорційна тиску газу над розчином в стані рівноваги:

$$\beta_{\text{рід}} = K \cdot P,$$

де β – масова концентрація газу в розчині ($\text{кг}/\text{м}^3$); P – тиск газу над розчином; K – коефіцієнт пропорційності.

Дане рівняння застосовують лише до тих газів, які не взаємодіють з рідиною.

Так як тиск газу пропорційний його масовій концентрації $\beta_{\text{газ}}$ над рідиною:

$$P = K \cdot \beta_{\text{ГАЗ}},$$

то рівняння Генрі набуває такого вигляду:

$$\beta_{\text{рід}} = S \cdot \beta_{\text{ГАЗ}}$$

або

$$S = \frac{\beta_{\text{рід}}}{\beta_{\text{ГАЗ}}},$$

де S – коефіцієнт розчинності або розчинність газу.

Якщо дана суміш газів, то кожний з них розчиняється пропорційно своїй розчинності і парціальному тиску в стані рівноваги (закон Генрі-Дальтона).

Розчини електролітів дають відхилення від законів розбавлених розчинів неелектролітів, зокрема викликають більше зниження тиску пари, зниження

температури замерзання, підвищення температури кипіння та більш високий осмотичний тиск.

Різниця, яка спостерігається в розглянутих властивостях електролітів та неелектролітів, пов'язана з дисоціацією молекул та пояснюється збільшенням числа часточок в розбавлених розчинах. Для того, щоб застосувати закони Рауля та Вант–Гоффа до розчинів електролітів, Вант–Гофф ввів ізотонічний коефіцієнт, який показує, у скільки разів тиск пари, пониження температури замерзання, підвищення температури кипіння та осмотичного тиску, знайдені дослідним шляхом, для розчину електролітів більші, розрахованих за його молярною концентрацією:

$$i = \frac{\Delta P_{\text{дос}}}{\Delta P_{\text{роз}}} = \frac{\Delta t_{\text{з.дос}}}{\Delta t_{\text{з.роз}}} = \frac{\Delta t_{\text{К.дос}}}{\Delta t_{\text{К.роз}}} = \frac{P_{\text{дос}}}{P_{\text{роз}}}.$$

З врахуванням ізотонічного коефіцієнта рівняння Рауля і Вант–Гоффа для розчинів електролітів приймають наступний вигляд:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{i \cdot m_2 \cdot M_1}{M_2 \cdot m_1};$$

$$\Delta t_3 = \frac{i \cdot K \cdot m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot M_2};$$

$$\Delta t_K = \frac{i \cdot E \cdot m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot M_2};$$

$$P_{\text{осм}} = iCRT.$$

Ізотонічний коефіцієнт i зв'язаний зі ступенем електролітичної дисоціації α наступним співвідношенням:

$$i = 1 + \alpha \cdot (k - 1)$$

або

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1},$$

де k – число іонів, на які дисоціює молекула електроліту.

Молекулярна концентрація іонів $C_{\text{іон}}$ в розчині дорівнює добутку молярної концентрації електроліту C на ступінь дисоціації молекули електроліту i на число іонів, які утворюються в результаті дисоціації (k):

$$C_{\text{іон}} = C \cdot \alpha \cdot k.$$

Сильні електроліти, за сучасною теорією, при всіх концентраціях дисоціюють повністю. Але експериментальні дані вказують на те, що ступінь дисоціації їх менше одиниці. Це розходження пояснюється наявністю електростатичних сил, які діють між іонами розчиненої речовини. В зв'язку з цим для сильних електролітів зберігають поняття ступені дисоціації, назвавши її уявною $\alpha_{\text{уяв}}$.

Для сильних електролітів замість молярної концентрації введено поняття **активності** (a). Активність зв'язана з молярною концентрацією наступним рівнянням:

$$a = f \cdot c,$$

де f – коефіцієнт активності, він завжди менший одиниці і лише при нескінченному розбавленні дорівнює одиниці.

Коефіцієнт активності залежить від іонної сили (μ) розчинів, яка визначається за наступним рівнянням:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2,$$

де C_i – концентрація іона; Z_i – заряд іона.

Коефіцієнт активності для дуже розбавлених водних розчинів можна знайти за рівнянням Дебая і Гюккаля ($T = 298 \text{ K}$):

$$\lg f = -0,5117 \cdot Z^2 \sqrt{\mu}.$$

Електропровідність розчинів

За електропровідністю розчини поділяють на розчини електролітів та неелектролітів. Перші проводять електричний струм, а другі ні. Розчини електролітів називаються провідниками другого роду. Якщо в металах (провідники першого роду) електричний струм переносять електрони, то в розчинах електрика переноситься за рахунок заряджених часточок (іонів).

Електрична провідність визначає можливість речовин проводити електричний струм і є величиною оберненою до опору. Вона вимірюється Ом^{-1} або См (сіменс).

Питома електропровідність – це електрична провідність стовпа розчину довжиною 1 м, з площею поперечного перерізу 1 м^2 .

В системі СІ вона вимірюється в См/м ($\text{Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$). Часто застосовують См/см , позначається σ (сігма).

Еквівалентною електропровідністю називають електричну провідність стовпа розчину довжиною 1 м, з такою площею поперечного перерізу, щоб між електродами вмщався об'єм розчину, який містить 1 г-еквівалент речовини. Вона позначається λ (лямбда) і вимірюється в $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$ або $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$.

Еквівалентну електропровідність можна виразити через питому електропровідність:

$$\lambda = \sigma \cdot V$$

де V – розбавлення – об'єм розчину в м^3 .

Враховуючи, що $V = 1/C$:

$$\lambda = \frac{\sigma}{C}$$

де C – молярна концентрація еквівалента розчиненої речовини (моль/м^3).

Зі збільшенням розбавлення розчину еквівалентна електропровідність зростає і прагне до граничного значення λ_∞ , яка називається еквівалентною електропровідністю при безкінченному розбавленні.

Еквівалентну електропровідність використовують для визначення ступеня електричної дисоціації α :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

Для сильних електролітів обчислену таким методом ступінь електролітичної дисоціації часто називають **уявним** ступенем дисоціації.

Для слабких електролітів λ_∞ визначають за **законом Кольрауша**: *еквівалентна електропровідність при безкінечному розбавленні дорівнює сумі рухливостей катіона і аніона, які входять в електроліт*:

$$\lambda_\infty = l_K + l_a = F(v_K + v_a)$$

де l_K і l_a – рухливості катіона і аніона відповідно, v_K і v_a – швидкості руху катіона і аніона.

Рухливістю іонів називають добуток абсолютної швидкості руху іона на число Фарадея (F):

$$l_a = v_a \cdot F$$

$$l_K = v_K \cdot F$$

рухливість іонів має розмірність як і еквівалентна електропровідність $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$ або $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$.

В розчинах електролітів електрика переноситься іонами. Частина електрики, яка переноситься кожним іоном, носить назву **число переносу** і позначається буквою n . Числа переносу аніона n_a та катіона $n_K = 1 - n_a$ залежать від швидкості руху іонів в електричному полі і виражаються співвідношеннями:

$$n_a = \frac{v_a}{v_a + v_K}; \quad n_K = 1 - n_a = \frac{v_K}{v_a + v_K}$$

Абсолютною швидкістю руху іонів називається шлях (в м), який проходить іон за 1 секунду при градієнті напруги електричного поля 1 В на 1 м . Одиниця виміру $\text{м}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$ або $\text{см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$.

Внаслідок різної швидкості руху іонів зменшення речовини при електролізі у катода і анода бувають різні. Відношення зменшення речовини у анода ΔC_a до зменшення речовини у катода ΔC_K дорівнює відношенню швидкостей катіона і аніона:

$$\frac{\Delta C_a}{\Delta C_K} = \frac{v_K}{v_a}; \quad \frac{\Delta C_K}{\Delta C_a + \Delta C_K} = \frac{v_a}{v_a + v_K} = n_a;$$

$$\frac{\Delta C_a}{\Delta C_a + \Delta C_K} = \frac{v_K}{v_a + v_K} = n_K$$

Тема 7. Поверхневі явища. Адсорбція.

Явище поглинання твердим або рідким тілом речовин із зовнішнього середовища називається сорбцією. Якщо сорбція проходить на поверхні тіла, то називається адсорбцією. Якщо поглинання проходить всім об'ємом, таке явище називається абсорбцією.

Адсорбцію виражають в молях на квадратний метр. Проте поверхню речовини яка адсорбує знайти значно важче ніж її масу, а тому часто адсорбцію виражають в $\text{моль} / \text{кг}$, а адсорбцію газів – $\text{м}^3 / \text{кг}$.

Величина адсорбції залежить від адсорбента (поглинач) і адсорбтива (речовина яка адсорбується), температури, тиску газу чи концентрації

розчиненої речовини.

Для адсорбції на твердій поверхні, американський фізик Ервін Ленгмюр запропонував теорію мономолекулярної адсорбції на основі якої вивів **рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра**:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{P}{P + \nu};$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{C + \nu}$$

де Γ – адсорбція, кількості адсорбованої речовини (*моль*) одиницею поверхні адсорбента; Γ_{∞} – кількість адсорбованої речовини в молях при повному заповненні одиниці поверхні; P – рівноважний тиск газу над адсорбентом; C – рівноважна молярна концентрація адсорбтиву; ν – константа адсорбційної рівноваги.

Константа чисельно дорівнює тому тиску концентрації при якому адсорбція дорівнює половині максимальної адсорбції (Γ_{∞}).

Крім рівняння Ленгмюра для адсорбції на твердій поверхні часто використовується емпіричне **рівняння Фрейдліха-Бедекера**, яке краще описує процес адсорбції для середніх концентрацій та тисків ніж рівняння Ленгмюра:

$$\frac{x}{m} = a \times p^{1/n}; \quad \frac{x}{m} = a \times C^{1/n}$$

де x – кількість адсорбтива в *молях*, об'єм в m^3 ; m – маса адсорбента, *кг*; p – тиск, Па; C – молярна концентрація в mol/m^3 ; a і n – константи характерні для даного процесу адсорбції ($n > 1$).

Так як рівняння Фрейдліха-Бедекера справедливе тільки при постійній температурі, то його називають ізотермою адсорбції.

Константи a та $\frac{1}{n}$ в емпіричному рівнянні адсорбції можна визначити графічним способом. Для цього логарифмують дане рівняння:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg a + \frac{1}{n} \lg C; \quad \lg \frac{x}{m} = \lg a + \frac{1}{n} \lg p;$$

Потім в логарифмічних координатах будують графік ізотерми адсорбції: по вісі абсцис відкладають логарифми рівноважних концентрацій ($\lg C$) або тисків ($\lg p$), а по вісі ординат – логарифми адсорбції ($\lg \frac{x}{m}$). Крива на графіку представляє собою пряму лінію, провівши яку до перетину з віссю ординат одержимо відрізок від 0, рівний $\lg a$. Тангенс кута нахилу цієї прямої до вісі абсцис дорівнює величині $\frac{1}{n}$.

Якщо адсорбція проходить на поверхні розчину, то це призводить до зміни поверхневого натягу. Рівняння адсорбції на поверхні рідини запропонував Гіббс:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \times \frac{d\sigma}{dC}$$

де Γ – адсорбція (mol/m^2); C – молярна концентрація розчину (mol/m^3);

R – газова стала (Дж/моль·К); T – температура (К); σ – поверхневий натяг (Н/м) або (Дж/м²).

Для наближених розрахунків

$$\frac{d\sigma}{dC} \text{ можна замінити на } \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1}, \text{ тоді } \Gamma = -\frac{C_2}{RT} \times \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{C_2 - C_1}$$

де C_2 та σ_2 – молярна концентрація та поверхневий натяг розчину з адсорбтивом; C_1 та σ_1 – молярна концентрація та поверхневий натяг розчину без адсорбтиву.

Аналіз рівняння Гіббса показує, що якщо зі збільшенням концентрації розчиненої речовини (адсорбтива) поверхневий натяг зменшується, то адсорбція додатня. Якщо ж адсорбтив збільшує поверхневий натяг, то адсорбція від’ємна.

Наведене вище рівняння використовується для розбавлених розчинів неелектролітів. Для концентрованих розчинів неелектролітів та розчинів електролітів замість молярної концентрації (C) використовують активність (a):

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \times \frac{d\sigma}{da}$$

Тема 8. Електрохімія

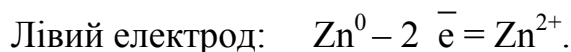
Для гальванічних елементів приймають наступну форму запису (на прикладі елемента Даніеля):



де вертикальна лінія означає межу розподілу фаз, а подвійна – двох електродів. Електрод, на якому проходить окислення, називається **анодом**, електрод, на якому проходить відновлення, називається **катодом**. Гальванічний елемент записують так, щоб анод був зліва.

Стрибки потенціалу окремих електродів не визначають. Визначають лише електрорушійну силу (ЕРС) елемента. За електрод порівняння вибрано стандартний водневий електрод, потенціал якого приймають за нуль. Величину ЕРС елемента, складеного з даного електроду і стандартного водневого електроду, називають **електродним потенціалом** даного електроду.

Загальна реакція в гальванічному елементі записується як сума на правому і лівому електродах:



Електродний потенціал металу зануреного в розчин його солі, залежить від активності (концентрації) і розраховується за рівнянням Нернста:

$$\varepsilon_{\text{Me}/\text{Me}^+} = \varepsilon_{\text{Me}/\text{Me}^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a,$$

де $\varepsilon_{\text{Me}/\text{Me}^+}^0$ – стандартні електродні потенціали металу; R – газова стала; T – абсолютна температура; F – число Фарадея (96500 Кл); n – число електронів,

які приймають участь в електродному процесі (заряд катіона); a – активність іонів металу ($a = c \cdot f$).

При температурі 25°C (298 K) дане рівняння набуває вигляду:

$$\varepsilon_{Me/Me^+} = \varepsilon_{Me/Me^+}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a.$$

Якщо електрод виготовлено з неметалу, то рівняння Нернста має вигляд:

$$\varepsilon_{HMe/HMe^-} = \varepsilon_{HMe/HMe^-}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{HMe^-}$$

Якщо електрод з інертного металу (Pt, Au) або графіту опустити в розчин, в якому проходять окислювально-відновні процеси типу $Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$, то на межі електроду і розчину з'являється потенціал, який називається окислювально-відновним. Електрод сам при цьому не змінюється, а служить для передачі електронів. Потенціал такого електроду розраховується за рівнянням:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

де o_x – окислена форма; Red – відновлена форма.

ЕРС елемента, якщо знехтувати дифузним потенціалом, дорівнює різниці електродних потенціалів:

$$E = \varepsilon_{прав.} - \varepsilon_{лівий}$$

де E – ЕРС елемента; $\varepsilon_{прав.}$ – потенціал електроду, який записаний справа; $\varepsilon_{лівий}$ – потенціал електроду, записаного зліва.

В тому випадку, коли обидва електроди виготовлені з однієї і тієї ж речовини, опущені в однакові розчини, але різної активності іонів (концентраційний гальванічний елемент), ЕРС розраховується за формулою:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2},$$

де $a_1 > a_2$.

ЕРС концентраційних елементів як правило мала, тому при її розрахунках потрібно враховувати дифузний потенціал $\varepsilon_{диф.}$

Величина дифузного потенціалу розраховується за **рівнянням Гендерсона** (Планка):

$$\varepsilon_{диф} = \pm \frac{l_k - l_a}{l_k + l_a} \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2},$$

де l_k і l_a – рухливість катіона і аніона; a_1, a_2 – активність іонів, причому $a_1 > a_2$; „+”, коли $l_k > l_a$; „-”, коли $l_k < l_a$.

ЕРС елемента зв'язана з ΔG реакції, яка проходить в елементі рівнянням:

$$\Delta G = -nFE.$$

Знаючи стандартну ЕРС (E^0), можна розрахувати константу рівноваги реакції, яка проходить в гальванічному елементі:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right),$$

де E^0 – стандартна ЕРС, $E = \varepsilon_{\text{прав.}} - \varepsilon_{\text{лівий}}$ електродів; n – число електронів, які приймають участь в електродній реакції.

Знаючи температурний коефіцієнт ЕРС $\left(\frac{dE}{dT}\right)_P$, можна знайти інші термодинамічні функції:

$$\Delta S = -\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_P = nF\left(\frac{dE}{dT}\right)_P$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + nFT\left(\frac{dE}{dT}\right)_P$$

Електролізом називається процес розкладу речовини електричним струмом з виділенням продуктів розкладу на електродах. Процеси електролізу підкоряються **законам Фарадея**.

Перший закон: маса речовини, яка виділяється на електродах при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, яка пройшла через розчин:

$$m = K \cdot Q = K \cdot I \cdot t,$$

де m – маса речовини, яка виділилася; Q – кількість електрики (Кл); I – сила струму (А); t – час; K – коефіцієнт пропорційності, який дорівнює масі речовини, що виділяється з розчину на електродах при пропусканні через нього 1 Кл електрики.

Другий закон: маси різних речовин, які виділяються при електролізі однією і тією ж кількістю електрики, прямо пропорційні їх молярним масам еквівалента.

Для виділення молярної маси еквівалента будь-якої речовини потрібно пропустити 96500 Кл електрики ($F = 96500$ Кл). Об'єднавши ці два закони одержують рівняння для розрахунку процесу електролізу:

$$m = \frac{\varepsilon \cdot I \cdot t}{F},$$

де ε – молярна маса еквівалента.

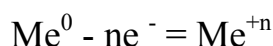
При проведенні електролізу частина електрики може затрачатися на побічні процеси і даної речовини виділятися менше, ніж розраховано за рівнянням Фарадея. В зв'язку з цим для практичних розрахунків в рівняння Фарадея вводять величину **вихід за струмом η** (ета). Вихід за струмом називають відношення маси речовини яка фактично виділилася до розрахованої за рівнянням Фарадея:

$$m = \frac{\varepsilon \cdot I \cdot t}{F} \cdot \eta.$$

Вихід за струмом, як правило, виражають у відсотках.

Тема 9. Корозія металів.

Корозія металів – це руйнування металів та сплавів під час їх взаємодії з навколишнім середовищем. Продуктами корозії є оксиди, гідроксиди або солі, які містять атоми металів з позитивним ступенем окиснення. Отже, корозія - це процес окиснення металів, тобто їх перехід з вільного до окисненого стану:



Енергія Гіббса утворення продуктів корозії – величини від'ємні, а енергія Гіббса утворення металів у вільному стані дорівнює нулю, тому перетворення металів на їх сполуки супроводжується зменшенням енергії Гіббса ($\Delta G < 0$) і відбувається довільно.

Отже, причина корозії - термодинамічна нестабільність металів у вільному стані у навколишньому середовищі.

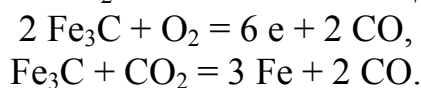
За характером руйнування металів розрізняють такі типи корозії:

1. Рівномірна корозія, яка рівномірно охоплює всю поверхню металу.
2. Місцева корозія – зосереджена на окремих ділянках поверхні металу. Місцеву корозію за виглядом її осередків поділяють на плямисту, точкову та найбільш небезпечну – пітингову корозію, коли осередки корозії мають вигляд булавочних уколів.
3. Міжкристалітна корозія – уражає метал на межі між кристалітами.
4. Транскристалітна корозія – проходить крізь всі кристаліти.
5. Селективна корозія – уражає один з компонентів сплавів.

Класифікація процесів корозії за механізмом їх перебігу

1. Хімічна корозія. Хімічна корозія відбувається у неструмопровідному середовищі, а саме, у рідких неелектролітах або внаслідок дії на метал сухих агресивних газів (H_2S , O_2 , SO_2 тощо) за високих температур, що виключають утворення плівки вологи на поверхні металів. Наприклад, корозія двигунів внутрішнього згоряння, деталей турбін, ракетних двигунів, окиснення металів в печах, домнах тощо.

Для сплавів важливою є також різниця у швидкості окиснення їх компонентів. Це призводить до зміни складу сплавів, що впливає на їх фізичні властивості. Особливо небезпечним є зменшення внаслідок корозії вмісту карбону, який містить сталь у вигляді ферум карбїду Fe_3C . Своєю твердістю сталь зобов'язана саме присутності Fe_3C у своєму складі. За нагрівання сталі атоми карбону під дією O_2 та CO_2 окиснюються швидше, ніж атоми феруму:



Вміст атомів карбону на поверхні сталі зменшується і тверда сталь перетворюється на м'яке залізо.

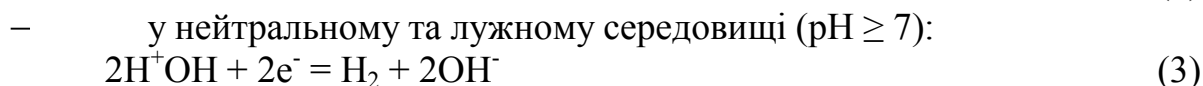
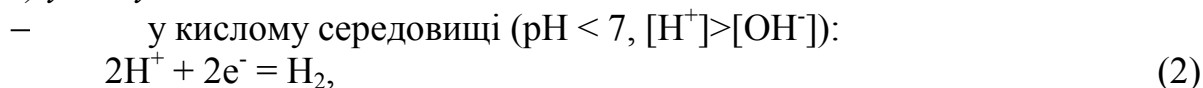
Отже, в основі хімічної корозії – звичайні хімічні окисно-відновні реакції. Тобто процес хімічної корозії не пов'язаний з електричним струмом.

2. Електрохімічна корозія. Процес електрохімічної корозії пов'язаний з електричним струмом і відбувається у струмопровідному середовищі, тобто, якщо металічний виріб перебуває у водному розчині або на його поверхні утворюється плівка вологи. Отже, механізм електрохімічної корозії можна розглядати як перебіг анодного та катодного процесів, які відбуваються у корозійному гальванічному елементі (ГЕ), що виникає довільно. На аноді корозійного ГЕ відбувається окиснення металу:



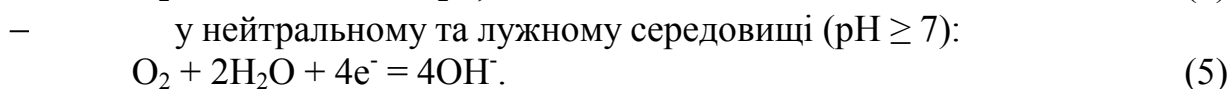
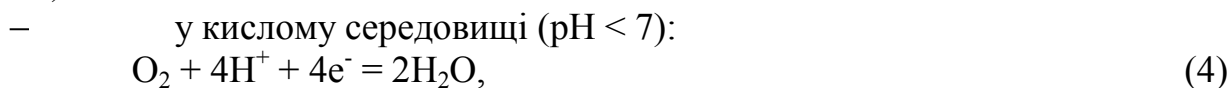
Роль катода відіграють метали з більшим електродним потенціалом; неметалічні домішки (наприклад, Fe₃C у складі сталі); менш деформовані, більш збагачені киснем ділянки поверхні металу, пориста та ушкоджена оксидна плівка. На катоді відбувається відновлення компонентів навколишнього середовища, а саме йонів H⁺ чи атомів гідрогену води H⁺OH або, якщо у середовищі присутній кисень, то відновлення атомів кисню, що складають молекули O₂:

а) у відсутності кисню:



Хоча у лужному середовищі (pH > 7) існують переважно йони OH⁻ ([OH⁻] > [H⁺]), але ці аніони не здатні приєднувати електрони, тому у лужному середовищі, як і у нейтральному (pH = 7, [OH⁻] = [H⁺]), на катоді відновлюються атоми гідрогену, що містяться у молекулах води.

б) за наявності кисню:



Умова перебігу корозії: потенціал анодного процесу, тобто потенціал окиснення металу (потенціал металічного електрода φ_{Meⁿ⁺/Me}), повинен бути меншим, ніж потенціал процесу відновлення, який відбувається на катоді корозійного ГЕ.

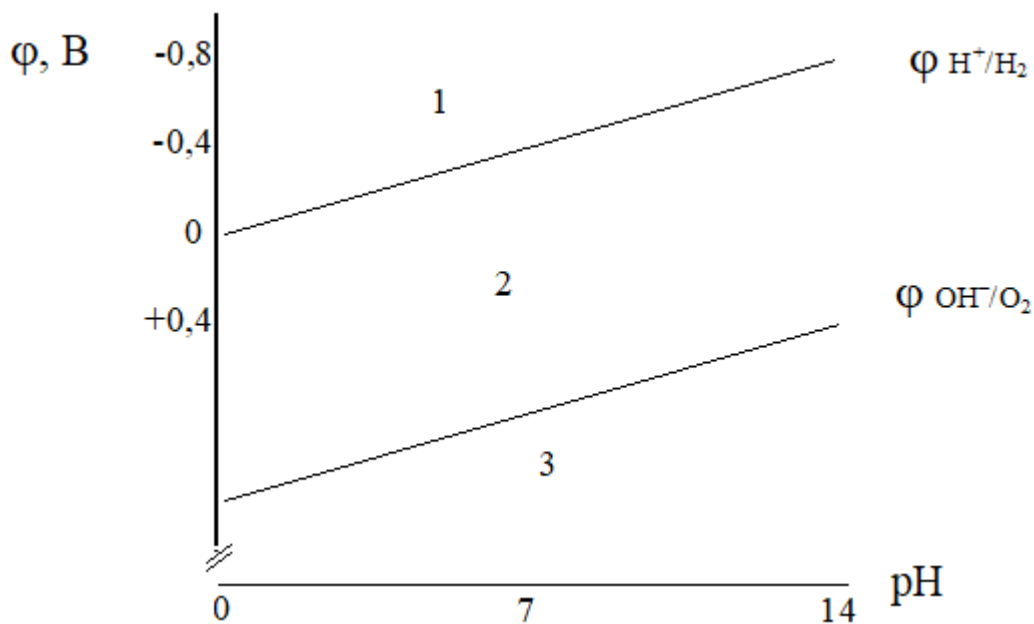
Потенціал процесу відновлення гідрогену розраховуємо за рівнянням Нернста для водневого електрода :

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH},$$

потенціал процесу відновлення кисню – за рівнянням Нернста для кисневого електрода (10.9):

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = 1,23 - 0,059\text{pH}.$$

Залежність потенціалів водневого та кисневого електродів від pH розчинів наведена на малюнку:



Якщо потенціал металу менший і за потенціал водневого, і за потенціалкисневого електродів:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}, \text{ катод,}$$

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < \varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}, \text{ катод,}$$

то метал кородує у будь-якому середовищі, тобто і за наявності кисню, і у його відсутності (зона 1).

Якщо потенціал металу більший за потенціал водневого електрода, але менший за потенціал кисневого електрода:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}, \text{ катод} < \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < \varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}, \text{ катод,}$$

то корозія металу відбувається тільки за наявності кисню у навколишньому середовищі (зона 2).

Якщо потенціал металу більший за потенціал як кисневого, так і водневого електродів:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} > \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}, \text{ катод,}$$

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} > \varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}, \text{ катод,}$$

то корозія металу неможлива (зона 3).

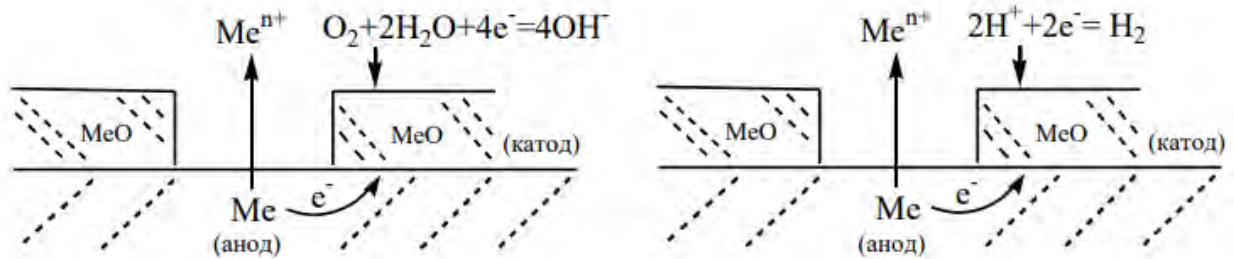
Фактори, що сприяють корозії

1. Контакт металів різної природи:

- а) у приладах та механізмах - це контакт деталей, вироблених з різних металів;
- б) у технічних металах - це контакт основного металу з домішками інших металів;
- в) у сплавах - це контакт різних компонентів сплавів.

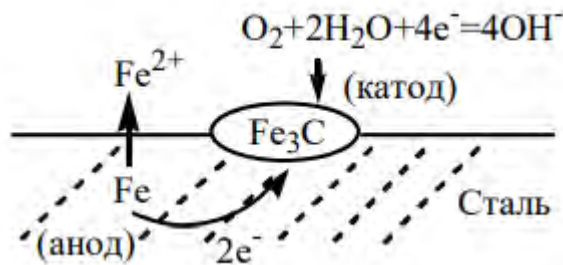
Роль анода у таких корозійних ГЕ відіграє метал з меншим електродним потенціалом.

2. *Пори та uszkodження оксидної плівки*, що вкриває поверхню металу. Катодом корозійного ГЕ є оксидна плівка, а оголена поверхня металу – анодом, тобто внаслідок корозії руйнується метал.



3. *Механічні деформації*, що виникають внаслідок обробки металу. При контакті двох ділянок металу – деформованого та недеформованого – виникає корозійний ГЕ, анодом якого є деформована ділянка металу. Саме тому поламки металічних виробів відбуваються у місцях пресувань, свердління, витягування тощо.

4. *Неметалічні включення* у складі металу. Наприклад, сталь містить включення ферум карбїду Fe_3C . Ці включення під час корозії сталі є катодами, а основний метал, тобто залізо, виступає у ролі анода.



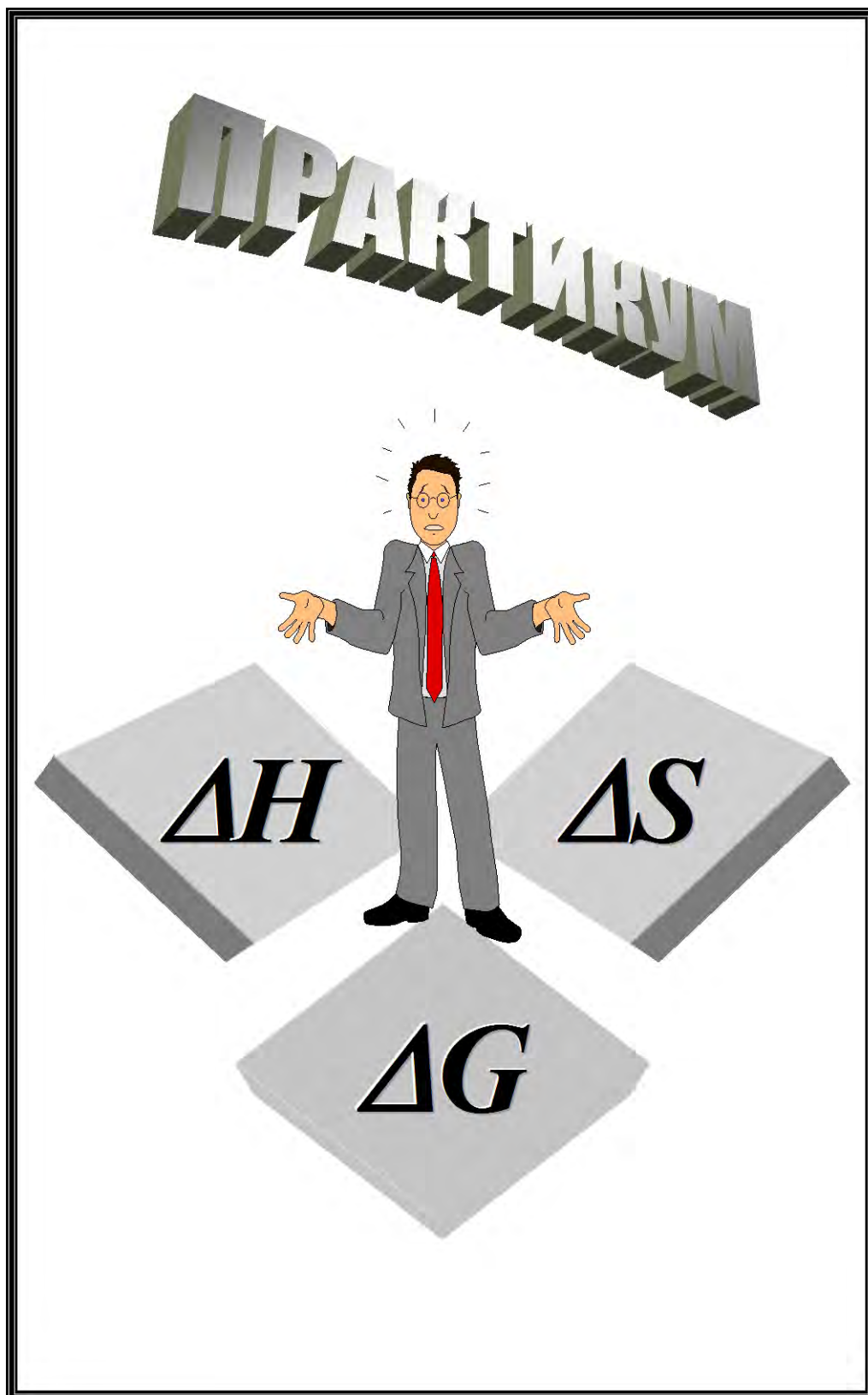
5. *Нерівномірне постачання кисню повітря до поверхні металу*.

Якщо на поверхні металу знаходяться сторонні частинки, наприклад, такі, як крапельки вологи, бульбашки будь-якого газу, частинки бруду, то під ними швидко вичерпується кисень повітря. Ці ділянки поверхні металу є анодами корозійних ГЕ, а більш забезпечені киснем ділянки є катодами. Оскільки площа поверхні анода набагато менша за площу поверхні катода, густина корозійного струму на анодних ділянках значно збільшується. Через те, що розчинення металу зосереджується на маленькій площі поверхні металу, осередки корозії мають вигляд булавочних уколів (пітингова корозія).



Розглянутий фактор сприяє корозії металічних виробів (труб, нафтопроводів, будівельних конструкцій тощо) у ґрунті, якщо ґрунт

нерівномірно прилягає до поверхні металу. Та частина поверхні металу, що відокремлена від ґрунту прошарком повітря, стає катодом, а руйнується та частина поверхні металу, до якої щільно прилягає ґрунт, що утруднює доступ повітря. Тому ж виникає корозія металу і на межі між сухим та вологим ґрунтом, який на відміну від сухого погано пропускає повітря.



Правила з техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії

Загальні положення

1. Усі співробітники і студенти несуть відповідальність за невиконання правил техніки безпеки і виробничої санітарії при виконанні хімічних робіт.

2. До роботи в хімічній лабораторії допускаються особи, які ознайомлені з правилами техніки безпеки

3. При виконанні всіх робіт треба бути максимально обережними, пам'ятати, що необережність, неуважність, недостатнє знання властивостей речовин і правил роботи з приладами може бути причиною нещасного випадку. При використанні речовин, фізіологічні властивості яких не відомі, поводитися з ними треба так, як з високотоксичними речовинами.

4. Не зберігати ніяких речовин у посуді без етикеток чи надписів.

5. Пити, приймати їжу в хімічній лабораторії категорично заборонено! Нюхати будь-які речовини в лабораторії слід обережно, не нахилиючись над посудом і не вдихати на повні груди, а направляючи до себе пари чи газу рукою. Сильні отрути взагалі нюхати не можна.

6. Виносити з лабораторії реактиви, передавати їх стороннім особам категорично заборонено.

7. Більшість органічних речовин є леткими і горючими. Пари їх вибухонебезпечні. Тому нагрівання таких речовин треба проводити особливо обережно.

8. Усі працюючі в лабораторії повинні мати халати для захисту верхнього одягу від пошкоджень хімічними речовинами.

9. У лабораторії повинні бути протипожежні засоби: вогнегасник, ящик з піском, протипожежна ковдра.

10. Студенту забороняється працювати в лабораторії одному, а також при відсутності викладача чи лаборанта.

Вимоги безпеки перед початком роботи

1. Приміщення, в якому проводяться хімічні роботи (лабораторія, кабінет) повинно мати добре діючу витяжну шафу.

2. Хімічні лабораторії і кабінети повинні мати постійний приток свіжого повітря, що досягається шляхом природної вентиляції (відкриті вікна, квартирки).

3. Робочі місця повинні бути добре освітлені як природним, так і штучним освітленням.

4. До робочих місць підведені газові пальники, які повинні мати загальний запірний кран. Перевірка стану газових пальників і кранів повинна проводитись систематично.

5. Робочі столи повинні бути покриті вогнетривким і антикорозійним матеріалом.

6. На робочому місці повинні знаходитись лише реактиви і посуд, необхідні для роботи. Не загромождайте столи сторонніми речами.

7. Не залишайте запалених пальників і ввімкнених ламп, нагрівальних приладів, виходячи з лабораторії навіть ненадовго.

Вимоги безпеки під час виконання роботи

1. При виконанні хімічних дослідів суворо дотримуйтесь вимог методики, яка описана в практикумі.

2. Виконувати можна лише ті досліди і спроби, які передбачені планом заняття.

3. Беручи речовину для дослідів, треба уважно читати етикетку, а при найменшому сумніві наводити довідку або проводити перевірку.

4. Пробірку, в якій нагрівається рідина, слід тримати отвором вбік, а не до себе чи до сусіда. Рідина внаслідок перегрівання нерідко викидається з пробірки. Для попередження цього треба прогрівати весь вміст пробірки.

5. Будь який прилад перед дослідом повинен бути ретельно оглянутий і перевірений. Неприпустимо проведення дослідів, під час яких виділяється газ, або відбувається нагрівання в герметично закритому посуді.

6. Не нагрівати плоскодонних колб та іншого плоскодонного посуду на відкритому вогні, необхідно підкладати азбестові сітки або просто лист азбесту.

7. При виконанні особливо небезпечних дослідів користуйтеся засобами індивідуального захисту (гумові рукавички, окуляри, тощо).

8. Подрібнення їдких лугів, натронного вапна, йоду, солей двохромової кислоти, солей аніліну та інших речовин, що дають отруйний газ або пил, а також усі маніпуляції з отруйними газами і парами проробляти у витяжній шафі (або одягати протигаз).

9. При змішуванні речовин, що супроводжується виділенням тепла, користуватися тонкостінним або фарфоровим посудом, так як товстостінний хімічний посуд при нагріванні може тріснути.

10. Не запалювати водень та інші горючі гази без попередньої їх перевірки на чистоту в пробірці.

11. Слідкувати, щоб у лабораторії не було витікання газу. При виявленні запаху газу:

а) потушити всі пальники;

б) не включати і не виключати електричний струм;

в) закрити двері;

г) відкрити вікна чи кватирки;

д) перевірити, чи відкритий де-небудь газовий пальник, чи немає отвору в гумовій трубці чи газопроводі, зупинити витікання газу;

е) провітрити приміщення до повного зникнення запаху газу.

12. Користуючись газовим пальником слідкувати, щоб полум'я не проскакувало всередину пальника. Якщо таке трапилось, треба закрити кран і дати пальнику повністю охолонути, лише після цього знову запалити його.

13. При всіх дослідах, які можуть супроводжуватися вибухом, розбризуванням чи розкиданням речовини, працювати особливо уважно, дотримуючись всіх мір безпеки:

а) одягати захисні окуляри;

б) в особливо небезпечних випадках демонструвати дослід за товстим склом.

14. При роботі з натрієм та калієм:

а) одягати захисні окуляри;

б) різати на сухому папері;

в) остерігатися води, тримати пінцетом чи щипцями (у випадку необхідності можна брати сухими руками, змоченими гасом);

г) повністю зрізати кірку і уважно видаляти всі включення, що не мають металевого блиску;

д) обрізки одразу зібрати в банку з гасом.

15. При роботі з масляними і парафіновими банями оберігатися води. Невелика кількість води при нагріванні під шаром масла перегрівається, і відбувається вибух.

16. Треба бути надзвичайно обережними при роботі з горючими речовинами і рідинами, які легко займаються (сірковуглець, етери, бензин, вуглеводні, тощо):

а) не тримати на столі великої кількості (не більше 200 мл) горючих рідин;

б) не розливати горючі рідини;

в) не тримати їх біля вогню;

г) не виливати в раковину;

д) не гріти на відкритому вогні і у відкритому посуді, а тільки на водяній бані, користуючись зворотним холодильником.

Вимоги безпеки після закінчення роботи

1. Погасити газовий пальник, спочатку закрутивши гвинт на пальнику, а потім перекривши кран на робочому столі.

2. Відключити електроприлади, що використовувалися під час роботи.

3. Привести до порядку робоче місце: вимити посуд (пробірки, колби, стакани, чашки, тощо), перекрити воду, витерти стіл.

4. Перевіривши, чи закриті всі банки з реактивами, поставити їх на місце.

Вимоги безпеки в екстремальних ситуаціях

1. У лабораторії повинні знаходитись медичні засоби на випадок опіків, порізів. При деяких дослідах повинна бути заздалегідь приготовлена протиотрута. Якщо будь-який реактив потрапить на шкіру, то перш за все, потрібно змити реактив водою, а вже потім використовувати нейтралізуючі речовини. Особливо важливо швидко промити очі, якщо до них потрапив будь-який реактив. Можна промити очі під краном, а ще краще із звичайної промивалки з приєднаним наконечником.

2. Для нейтралізації кислот і лугів, що потрапили на тіло чи одяг, слід використовувати розчини соди, амоніаку, оцтової кислоти, борної кислоти.

3. У всіх випадках поранення – глибокого порізу, отруєння, серйозних опіків, тощо необхідно терміново звернутися до лікаря, але насамперед треба допомогти потерпілому, використовуючи всі засоби індивідуальної першої допомоги.

4. При отруєнні газами треба швидко і щільно зачинити дверці витяжної шафи, в якій проводився дослід, припинити дослід, перекрити крани газових пальників, відкрити вікна і двері. Потерпілого швидко винести на повітря, розстебнути одяг, зняти пояс, облити груди, голову і обличчя холодною водою, піднести до носа потерпілого хустину чи вату, змочену нашатирним спиртом. Коли потерпілий опритомніє, дати йому міцного чаю. При неглибокому отруєнні хлором чи бромом необхідно дати понюхати суміш етилового спирту з нашатирним спиртом.

5. При отруєнні лугами (каустичною содою, нашатирним спиртом, поташем і т.д.) дати випити молока або соку лимона. Не давати блювотних засобів.

6. При отруєнні кислотами потерпілому давати пити воду з льодом, тертою крейдою, золю, 1% розчином питної соди, борошно з водою. Не давати блювотних засобів і не промивати шлунок.

7. При отруєнні скипидаром і вуглеводнями потерпілому слід промити шлунок, викликати блювоту, дати понюхати нашатирний спирт, винести його на свіже повітря. У разі необхідності зробити штучне дихання.

8. У випадку пожежі використовувати протипожежні засоби, які є в лабораторії.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

Тема: Основні поняття термодинаміки.

Мета роботи: Вивчити основні поняття термодинаміки.

Питання для підготовки:

1. Що таке термодинаміка і які явища вона вивчає?
2. Наведіть декілька формулювань першого закону термодинаміки і покажіть, що вони не суперечать одне одному.
3. Що таке система? Як класифікуються системи? Наведіть приклади різних типів систем.
4. Дайте визначення і наведіть приклади термодинамічних процесів: ізобарного, ізохорного, ізотермічного і адіабатичного.
5. Що таке внутрішня енергія системи? З чого вона складається? Що таке кінетична і потенціальна енергія?
6. Чому термодинаміка розглядає не абсолютне значення внутрішньої енергії, а тільки її зміну?

Теоретична частина

Письмово дати визначення термінів, понять, законів:

- Термодинаміка .
- Енергія.
- Теплоота .
- Робота.
- Рівняння Менделєєва-Клапейрона.
- Перший закон термодинаміки .
- Внутрішня енергія .
- Система.
- Гомогенні системи.
- Гетерогенні системи.
- Ізольовані системи.
- Відкриті системи.
- Закриті системи.
- Параметри стану системи.
- Процес самодовільний.
- Несамодовільний процес.
- Ізохорні процеси.
- Ізобарні процеси.
- Ізотермічний процес.
- Адіабатний процес.
- Теплоємність .

Практична частина

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Знайти зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 0,150 кг води при 308 К, якщо пара води підлягає законам ідеальних газів. Об'ємом рідини

знехтувати. Приведена теплота пароутворення води дорівнює 2428 кДж/кг.

Розв'язок. Обчислюємо роботу проти зовнішнього тиску:

$$W = nRT = (0,150/18) \cdot 8,314 \cdot 308 = 21,33 \text{ кДж.}$$

Зміну внутрішньої енергії визначаємо з математичного виразу першого закону термодинаміки:

$$\Delta U = Q - W.$$

$$\Delta U = 0,150 \cdot 2428 - 21,33 = 342,87 \text{ кДж.}$$

Відповідь : $\Delta U = 342,87$ кДж.

Задача 2. Яку кількість роботи виконано при ізотермічному розширенні $2,5 \text{ м}^3$ ідеального газу, взятого при 373 К і тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па, якщо об'єм його збільшився в 4 рази?

Розв'язок. При збільшенні об'єму газу в 4 рази він дорівнюватиме $4 \cdot 2,5 = 10 \text{ м}^3$. Користуючись рівнянням рівнянням для ізотермічного процесу обчислимо величину виконаної роботи:

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2,303 RT \lg \frac{V_2}{V_1};$$

$$W = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 373 \lg \frac{10}{2,5} = 4294,53$$

Відповідь: $W = 4294,53$ кДж.

Розв'язати задачі

1. Яку кількість теплоти виділиться у шлунку людини при нейтралізації соляної кислоти шлункового соку 1 г натрій гідрокарбонату?

2. Визначте теплоту, роботу та зміну внутрішньої енергії при ізотермічному (30°C) розширенні азоту масою 14 г від 20 до 50 л. Вважати газ ідеальним.

3. Кисень кількістю речовини 5 моль при 100°C займав об'єм 25 л. При його нагріванні ($P = \text{Const}$) до 200°C було витрачено 14650 Дж. Визначте теплоємність кисню, кінцевий об'єм та зміну внутрішньої енергії.

4. Визначте теплоту, яка витрачається, та роботу ізобаричного (1,1 атм) розширення карбон (II) оксиду від $0,002 \text{ м}^3$ при 18°C до $0,003 \text{ м}^3$. Вважати, що газ підлягає законам ідеальних газів.

1. 5. Визначте кількість теплоти, яка необхідна для ізохоричного нагрівання 40 г водню від 50°C до 75°C . Якими будуть початковий та кінцевий тиск, якщо об'єм балону дорівнює 3 л. Вважати газ ідеальним.

6. За температури 298 К газ, який можна вважати ідеальним, кількістю речовини 205,51 моль ізотермічно розширюється від $1,5 \cdot 10^3 \text{ м}^3$ до $10 \cdot 10^3 \text{ м}^3$. При цьому поглинеться 966 кДж теплоти. Скільки атомів міститься в молекулі цього газу?

7. Газ, розширюючись, від 10 до 16 л при постійному тиску 101,3 кПа, поглинає 126 Дж теплоти. Визначте зміну внутрішньої енергії газу.

Завдання самостійної роботи

1. Запропонуйте співвідношення між молярною ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) та

питомою ($\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) теплоємностями.

2. Охарактеризуйте типи систем залежно від характеру їх взаємодії з навколишнім середовищем. Наведіть приклади ізольованих, закритих і відкритих систем.

3. Охарактеризуйте типи систем залежно від їх фазового складу. Наведіть приклади гомогенних і гетерогенних систем.

4. Один моль ксенону, який знаходиться при 25°C і 2 атмосферах, розширюється адіабатично і зворотно до 1 атмосфери. Яка буде кінцева температура процесу?

5. У балоні місткістю 12л знаходиться кисень під тиском $141,85\cdot 10^5\text{Па}$ при температурі 10°C . Який об'єм займатиме газ за нормальних умов?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

Тема: Визначення теплоти розчинення кристалічних речовин.

Мета роботи: Вивчити теплоти розчинення кристалічних речовин; ознайомитись з будовою калориметра.

Питання для підготовки:

1. Поняття про внутрішню енергію та ентальпію.
2. Тепловий ефект (ентальпія) хімічної реакції.
3. Закон Гесса та наслідки, що впливають з нього.
4. Термохімічні рівняння.

Теоретична частина

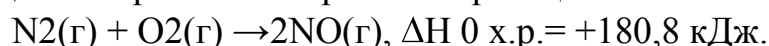
Письмово дати визначення термінів, понять, законів:

- Тепловий ефект реакції.
- Екзотермічні хімічні процеси (визначення та приклади).
- Ендотермічні хімічні процеси (визначення та приклади).
- Стандартний стан у термодинаміці.
- Ентальпія.
- Термохімічні рівняння.
- Калориметрія.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Визначити кількість теплоти, що поглинається при утворенні 11,2 л NO за стандартних умов, якщо тепловий ефект реакції $\Delta H_{0\text{ x.p.}} = +180,8\text{ кДж}$.

Розв'язок. Складаємо термохімічне рівняння реакції



Обчислюємо кількість речовини NO: $\nu(\text{NO}) = V/V_M = 11,2\text{л} / 22,4\text{л/моль} = 0,5\text{ моль}$. З урахуванням рівняння, яке зв'язує довільну кількість теплоти з тепловим ефектом реакції, маємо:

$$Q = -\Delta H \cdot \nu = -180,0\text{ кДж/моль} \cdot 0,5\text{ моль} = -45,2\text{ кДж}$$

Задача 2. Під час спиртового бродіння 0,5моль глюкози вивільняється 35,1кДж теплоти. Обчислити теплоту утворення глюкози, якщо теплоти утворення

вуглекислого газу та етанолу відповідно складають – 393,6кДж/моль та – 277,9кДж/моль.

Розв'язок. Запишемо рівняння спиртового бродіння глюкози:



Знаючи, що кількість теплоти, яка виділяється (поглинається) при хімічних реакціях, прямо пропорційна кількості речовини, що приймає участь у хімічній реакції:

$$Q = n \cdot \Delta H^0$$

Обчислимо тепловий ефект реакції спиртового бродіння глюкози. Враховуючи те, що реакція екзотермічна (супроводжується виділенням теплоти):

$$Q = -\Delta H^0,$$

Запишемо наслідок із закону Гесса для даної реакції:

$$\Delta H^0 = 2 \cdot \Delta H_{\text{утв.}}(C_2H_5OH) + 2 \cdot \Delta H_{\text{утв.}}(CO_2) - \Delta H_{\text{утв.}}(C_6H_{12}O_6)$$

Знаходимо,

$$\Delta H_{\text{утв.}}(C_6H_{12}O_6) = 2 \cdot \Delta H^0_{\text{утв.}}(C_2H_5OH) + 2 \cdot \Delta H^0_{\text{утв.}}(CO_2) - \Delta H^0$$

Після підстановки відповідних чисельних значень величин, обчислень отримуємо:

$$\Delta H^0_{\text{утв.}}(C_6H_{12}O_6) = 2 \cdot (-277,9) + 2 \cdot (-393,6) + 70,2 = -1272,8 \text{ кДж/моль}$$

Відповідь: $\Delta H^0_{\text{утв.}}(C_6H_{12}O_6) = -1272,8 \text{ кДж/моль}$

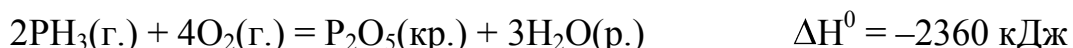
Розв'язати задачі

1. Обчислити тепловий ефект реакції між сульфур (IV) оксидом і сірководнем за даними ентальпій утворення речовин (кДж/моль):

$$\Delta H^0_f(SO_2) = -296,9; \Delta H^0_f(H_2S) = -20,15; \Delta H^0_f(H_2O)_{(р)} = -285,84.$$

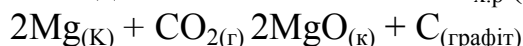
Чи належить ця реакція до екзотермічних?

2. Визначте стандартну ентальпію утворення фосфіну PH_3 , користуючись рівнянням:



3. Розрахуйте кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання повітря в квартирі загальним об'ємом 600 м^3 від 20 до 25°C . Вважати, що повітря – ідеальний двохатомний газ, а тиск при початковій температурі нормальний. Знайдіть ΔU та ΔH для процесу нагрівання повітря.

4. Користуючись табличними даними обчислити $\Delta H_{\text{х.р}}$ (хімічної реакції):



Практична частина

Хід роботи

Дослід 1. Визначення теплоти розчинення кристалічних речовин

Розчинення кристалічних сполук – це складне фізико-хімічне явище, яке залежить від природи розчиненої речовини та розчинника, температури та концентрації розчину, який при цьому утворюється. При розчиненні кристалічних сполук у воді відбуваються два основних процеси: перший – ендотермічний, пов'язаний з руйнуванням кристалічної решітки, другий – екзотермічний, зумовлений взаємодією частинок розчиненої речовини з

молекулами розчинника та утворенням гідратованих йонів. В залежності від того, який з двох процесів має більшу енергію, тепловий ефект розчинення може бути величиною як позитивною (ендотермічний), так і негативною.

Тому речовини, що мають міцну кристалічну ґратку і слабо гідратуються в розчині, будуть розчинятися з поглинанням теплоти. Речовини ж з неміцною кристалічною ґраткою, що утворюють у розчині сильно гідратовані йони Гідрогену або гідроксильні йони, будуть розчинятися з виділенням теплоти.

Окрім того, якщо речовини розчиняють в органічних розчинниках, то переважає перший процес (руйнування кристалічної ґратки). Практична витрата енергії в цьому випадку дорівнює теплоті плавлення твердого тіла. Наприклад, теплота розчинення нафталіну у бензені $\Delta H = 4,6$ ккал/моль, а теплота плавлення $\Delta H_{пл} = 4,56$ ккал/моль. Навпаки, при розчиненні електролітів у воді виникають значні сили взаємодії між розчинником і йонами електроліту.

Теплота розчинення речовин збільшується зі збільшенням кількості розчинника, що припадає на 1 моль розчиненої речовини. Якщо ж на 1 моль речовини припадає більше 100-300 моль розчинника, то подальше розведення розчину дуже слабо змінює величину теплоти розчинення.

Теплота розчинення (або інтегральна теплота розчинення) – це кількість теплоти, що поглинається або виділяється при розчиненні одного моль речовини у такій кількості розчинника, коли подальше його додавання не супроводжується тепловим ефектом, який можна виміряти.

Властивість речовин розчиняти з виділенням або поглинанням теплоти доволі широко використовується у техніці. Так, речовини з високим позитивним тепловим ефектом використовуються в хімічних грілках, а речовини з від'ємним тепловим ефектом застосовуються для одержання низьких температур у холодильній промисловості у вигляді так званих криогідратних сумішей.

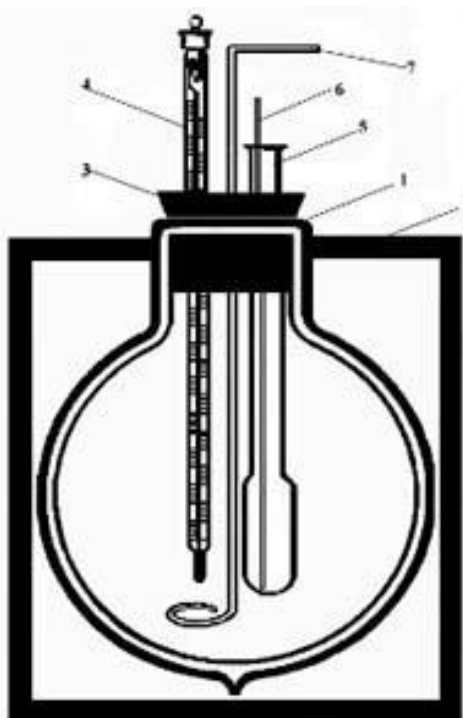


Рис. 1. Схема калориметра:
1 – посудина Дьюара; 2 – штатив; 3 – пробка з отворами; 4 – термометр Бекмана; 5 – ампула; 6 –

Реактиви та обладнання: Калориметр, солі: KCl, KNO₃, NaNO₃, (NH₄)₂SO₄, NH₄Cl, CuSO₄ (безводний), K₂SO₄, дистильована вода, технічні терези, аналітичні терези, мірний циліндр, ступка.

Для визначення ентальпії розчинення солі користуються спеціальним калориметром, або простим калориметричним приладом, зображеним на рис. 1.

У всякому калориметричному вимірюванні розрізняють три періоди: підготовчий, головний (основний) і заключний.

Підготовчий період. Коли калориметр складено і підготовлено до дослідження, то різні його частини можуть мати різну температуру, тому треба зачекати, доки всі частини калориметра матимуть однакову температуру.

Таким чином підготовчий період – це період, протягом якого встановлюється хід

калориметра без хімічного процесу в ньому. Для цього протягом 7 хвилин через кожну хвилину записують температуру калориметра і будують графік залежності температури від часу. При правильній роботі ця крива має вигляд горизонтальної прямої або з незначним підйомом або спадом.

2. Головний період іде після підготовчого і характеризується різкою зміною температури калориметра, пов'язаною з тепловим ефектом хімічного процесу в ньому.

3. Заключний період проходить після головного і характеризується рівномірним ходом температури в калориметрі.

Спочатку визначають теплоємність калориметричної системи. Для цього у внутрішній стакан наливають 200 мл дистильованої води. Потім беруть наважку на аналітичних терезах хлориду калію ($m_{KCl} = 4.750 - 5.250\text{г}$) в пробірці. Для цього зважують пусту пробірку і пробірку з KCl і по різниці визначають масу наважки.

Складають калориметр згідно рисунку 1. Термометр повісити так, щоб ртуть в резервуарі була приблизно по середині води. Дати калориметру деякий час постояти, увесь час помішуючи мішалкою воду.

Провести підготовчий період, увесь час помішуючи воду. Результати періоду занести в таблицю.

t^0 хв		0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
KCl	$t^0\text{C}$ підготов								
	$t^0\text{C}$ заклоч.								
	$t^0\text{C}$ підготов								
	$t^0\text{C}$ заклоч.								
	$t^0\text{C}$ підготов								
	$t^0\text{C}$ заклоч.								

Якщо хід температури калориметра лишається сталим, переходять до головного періоду дослідження. Для цього на восьмій хвилині розбивають пробірку з сіллю і цим самим змішують сіль з водою. Мішалкою розмішують сіль, не зачіпаючи термометра. Сіль повинна розчинитися протягом двох хвилин (перед зважуванням сіль ретельно розтирають в ступці).

На дев'ятій хвилині приступають до виконання заклучного періоду дослідження. Для цього записують температуру калориметра через кожну хвилину в таблицю. Під позначкою 0.0 хв. записують температуру дев'ятої хвилини і так далі.

Дослідження проводять із сіллю KCl та ще двома на вибір для яких потім розраховуємо ентальпію.

За одержаними даними на міліметровому папері будують графік, екстраполяцією на восьмій хвилині визначають Δt .

Приклад обчислення теплоємності калориметричної системи. Нехай були одержані такі дані:

$$m_{KCl} = 5.2056\text{г}$$

$$\Delta t = 1.38^0\text{C}$$

За літературними даними ентальпія розчинення 1 г-моль хлориду калію у

воді дорівнює $18,64 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Теплоємність калориметричної системи обчислюється за таким рівнянням:

$$K = \frac{\Delta H_{\text{роз}} \cdot m_{\text{KCl}}}{M_{\text{KCl}} \cdot \Delta t} = \frac{18,64 \cdot 5,2056}{74,557 \cdot 1,38} = 0,94$$

Маса калориметра і маса води прийняті за постійні величини.

Знаючи теплоємність калориметричної системи (K) можна визначити ентальпію розчинення любой солі. Для цього досліджувану сіль розтирають в ступці і беруть наважку на аналітичних терезах в пробірці ($m_{\text{KCl}} = 4,750 - 5,250 \text{г}$). Проводять всі операції калориметричного досліду, як і при визначенні теплоємності калориметричної системи. Ентальпію розчинення 1 моль досліджуваної солі розраховують за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{роз}} = \frac{K \cdot \Delta t \cdot M_r}{m},$$

де K – теплоємність калориметричної системи (постійна калориметра); Δt – різниця температур в калориметрі; M_r – молярна маса досліджуваної солі; m – наважка цієї солі.

Результат роботи занести до лабораторного зошита.

Завдання самостійної роботи

1. Що таке внутрішня енергія, ентальпія? Поясніть зміст функцій ΔU та ΔH .
2. Тепловий ефект реакції згорання 1 моль рідкого бензену з утворенням карбон диоксиду і водяної пари дорівнює $-3135,58 \text{кДж}$. Написати термохімічне рівняння і обчислити ентальпію утворення $\text{C}_6\text{H}_{6(\text{р})}$.
3. Визначити кількість теплоти, що поглинається при утворенні 11,2 л NO за стандартних умов, якщо тепловий ефект реакції $\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = +180,8 \text{кДж}$.
4. Обчислити ентальпію конденсації водяної пари. Чи виділяється при цьому теплота?
5. Знайти кількість теплоти, яка виділиться під час вибуху 12,6л гримучого газу (взятого за нормальних умов) з утворенням водної пари.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3.

Тема: Визначення теплового ефекту при змішуванні рідин.

Мета роботи: Вивчити тепловий ефект при змішуванні рідин.

Питання для підготовки:

1. Ентальпія утворення
2. Ентальпія згорання
3. Ентальпія розчинення.
4. Розрахунок ентальпії хімічної реакції та енергії зв'язку.

Теоретична частина

Письмово дати визначення термінів, понять, законів:

- Стандартна зміна ентальпії утворення.
- Закон Гесса.

– Стандартна зміна ентальпії згорання.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. При виготовленні тіста як розрихлювач використовують питну соду, яка при термічному нагріванні розкладається з виділенням CO_2 . Обчислити тепловий ефект реакції: $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, якщо стандартні молярні ентальпії утворення дорівнюють:

$$\Delta H^0_{\text{утв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = -1135,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{\text{утв.}}(\text{NaHCO}_3) = -951,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{\text{утв.}}(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{\text{утв.}}(\text{H}_2\text{O}) = -285,9 \text{ кДж/моль}.$$

Розв'язок. Рівняння розкладу питної соди при нагріванні:



Використовуючи наслідок із закону Гесса, запишемо:

$$\Delta H^0 = 0,5 \cdot \Delta H^0_{\text{утв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) + 0,5 \cdot \Delta H^0_{\text{утв.}}(\text{CO}_2) + 0,5 \cdot \Delta H^0_{\text{утв.}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0_{\text{утв.}}(\text{NaHCO}_3)$$

Підставивши чисельні значення теплот утворення, отримаємо:

$$\Delta H^0 = 0,5 \cdot (-1135,3) + 0,5 \cdot (-393,5) + 0,5 \cdot (-285,9) + 1135,3 = 44,95 \text{ кДж}$$

Відповідь: тепловий ефект реакції термічного розкладу питної соди дорівнює 44,95 кДж (реакція супроводжується поглинанням теплоти).

Задача 2. Розрахуйте ентальпію згорання метану при 1000 К, якщо дані ентальпії утворення при 298 К наступні:

$$\Delta_f H^0_{(CH_4)} = -17,9 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta_f H^0_{(CO_2)} = -94,1 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta_f H^0_{(H_2O_{(г)})} = -57,8 \text{ ккал/моль}.$$

Теплоємність газів (в $\text{кал/моль} \cdot \text{К}$) в інтервалі 298 до 1000 К дорівнюють:

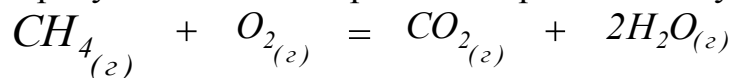
$$C_p(CH_4) = 3,422 + 0,0178T;$$

$$C_p(O_2) = 6,095 + 0,0033T;$$

$$C_p(CO_2) = 6,396 + 0,0102T;$$

$$C_p(H_2O_{(г)}) = 7,188 + 0,0024T$$

Розв'язок. Розрахуємо ентальпію реакції згорання метану при 298 К.



$$\Delta_f H^0_{298} \quad -17,9 \quad \quad \quad 0 \quad \quad -94,1 \quad \quad -57,8 \quad \text{ккал/моль}$$

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum n_2 \Delta_f H^0_{298(\text{продуктів})} - \sum n_1 \Delta_f H^0_{298(\text{реагентів})}$$

$$\Delta_r H^0_{298} = -94,1 + 2(-57,8) - (-17,9) = -191,8 \text{ ккал/моль}$$

Знаходимо різницю теплоємностей, як функцію температури:

$$\Delta C_p = C_p(CO_2) + 2 \cdot C_p(H_2O_{(г)}) - C_p(CH_4) + 2 \cdot C_p(O_2) =$$

$$= 5,16 - 0,0094T \text{ (кал/моль} \cdot \text{К)}$$

Ентальпія реакції при 1000 К розраховують по рівнянню Кірхгофа:

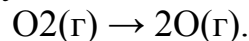
$$\begin{aligned} \Delta_r H^0_{1000} &= \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta C_p dT = \Delta_r H^0_{298} + \Delta C_p (T_2 - T_1) = \\ &= -191800 + 5,16 \cdot (1000 - 298) - \\ &\quad - \frac{0,0094 \cdot (1000^2 - 298^2)}{2} = -192500 \text{ кал/моль} \end{aligned}$$

Одержану відповідь можна перерахувати в $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$, використавши співвідношення $1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ Дж}$.

3. Обчислити енергію зв'язку, або енергію дисоціації молекули O_2 , якщо за довідковими даними $\Delta H^0_{\text{f},\text{O}} = +247,5 \text{ кДж/моль}$.

Розв'язок. Перебіг хімічної реакції супроводжується руйнуванням одних хімічних зв'язків і утворенням інших, тому за відомими величинами енергії зв'язків можна обчислити ентальпію хімічної реакції або, навпаки, за відомим значенням ентальпії – енергію зв'язку.

Рівняння дисоціації молекули кисню на два атоми:



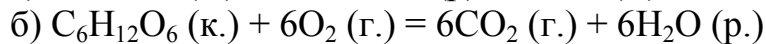
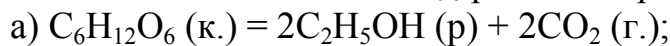
Виходячи з наслідку закону Гесса, знайдемо ентальпію процесу дисоціації молекули O_2 :

$$\Delta H^0_{\text{дис}}(\text{O}_2) = 2\Delta H^0_{\text{f}}(\text{O}) - \Delta H^0_{\text{f}}(\text{O}_2) = 2 \cdot 247,5 - 0 = +495 \text{ кДж/моль}.$$

Енергія зв'язку дорівнює тепловому ефекту дисоціації молекули на атоми: $E_{\text{O-O}} = E_{\text{дис}}(\text{O}_2) = \Delta E^0_{\text{дис}}(\text{O}_2)$.

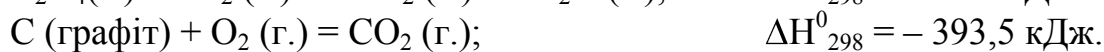
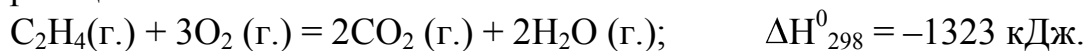
Розв'язати задачі

1. Обчисліть значення ΔH^0_{298} реакцій перетворення глюкози:



Яка з цих реакцій поставляє організму більше енергії?

2. Визначте ΔH^0_{298} утворення етену, використовуючи дані теплових ефектів реакцій:



3. Тепловий ефект реакції згоряння 1 моль рідкого бензену з утворенням карбон диоксиду і водяної пари дорівнює $-3135,58 \text{ кДж}$. Написати термохімічне рівняння і обчислити ентальпію утворення $\text{C}_6\text{H}_6(\text{р.})$.

Практична частина

Хід роботи

Дослід 1. Визначення теплового ефекту при змішуванні рідин.

Змішування двох взаємно розчинних рідин часто не є тільки фізичним процесом, а й супроводжується також хімічною взаємодією, яка проявляється у тепловому ефекті розчинення, зміні сумарного (загального) об'єму рідин та інші.

Реактиви та обладнання: пробірки, штативи для пробірок, гумові пробки, термометри, скляні палички, дистильована вода, етиловий спирт.

В пробірку налити на 1/3 об'єму дистильованої води і визначити її температуру за допомогою термометра. Дані занести у таблицю 1. В пробірку швидко влити такий же об'єм етилового спирту, пробірку закрити гумовою пробкою, енергійно перемішати і швидко виміряти температуру термометром. Дані занести у таблицю 1.

Таблиця 1.

Дослідні дані щодо визначення теплового ефекту процесу розчинення двох рідин

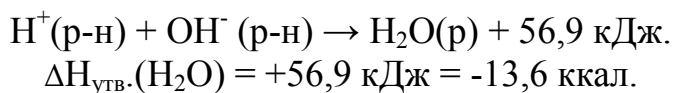
Температура дист. води, °С	Речовина для розчинення	Температура розчину, °С	Зміна температури Δt , °С (↑ або ↓)	Тепловий ефект (екзо- або ендотермічний)	H , (>0 або <0)
	C_2H_5OH				

За зміною температури після розчинення двох взаєморозчинних рідин, води і етилового спирту, встановлюють характер теплового ефекту.

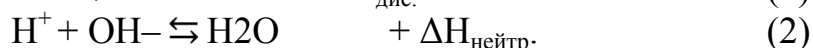
Дослід 2. Визначення теплового ефекту дисоціації слабкої основи або слабкої кислоти.

Теплота нейтралізації еквівалентних кількостей сильних кислот і основ при достатньому розведенні однакова, оскільки реакція зводиться до з'єднання одного еквівалента вільних йонів H^+ (зазвичай у гідратованій формі H_3O^+) з одним еквівалентом гідроксильних йонів OH^- .

Для реакції



Якщо кислота або основа або обидва компоненти є слабкими електролітами, то в цьому випадку протікають два процеси: процес дисоціації слабого електроліту і процес нейтралізації. Тому процес нейтралізації слабкої кислоти можна записати так:



Додаючи рівняння 1 та 2, одержимо



де A^- – аніон слабкої кислоти.

Отже



Величина ΔH_x – теплота нейтралізації слабкої кислоти сильною основою зазвичай більша або менша 56,9 кДж/моль, оскільки $\Delta H_{дис.}$ може бути додатньою або від'ємною величиною в залежності від природи кислоти. Визначивши ΔH_x і знаючи $\Delta H_{нейтр.}$, можна за формулою (4) розрахувати $\Delta H_{дис.}$.

Теплота дисоціації – кількість теплоти, що виділяється при розпаданні одного моль електроліту на йони.

Таким чином при розгляді величини теплового ефекту реакції нейтралізації необхідно враховувати концентрацію кислоти і основи, їх хімічну

природу і температуру, при якій іде процес. Аналогічно можна визначити теплоту нейтралізації слабкої основи (наприклад, NH_4OH).

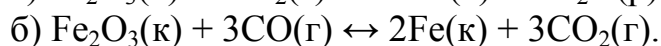
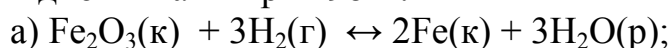
Реактиви та обладнання: циліндри мірні на 25, 50 або 100 см^3 , мірні пальчики, стакани хімічні на 50 та 100 см^3 , термометри, розчин з молярною концентрацією еквіваленту натрій гідроксиду $\text{C}(1/z \text{ NaOH})=6$ моль/ дм^3 , розчин з молярною концентрацією ацетатної (оцтової) кислоти $\text{C}(1/z \text{ CH}_3\text{COOH})=0,4$ моль/ дм^3 .

Спочатку визначають теплоту нейтралізації розчину слабкої кислоти (наприклад, *ацетатної*) розчином сильної основи (натрій гідроксиду) ΔH_x . Роботу проводять так само, як і в попередньому досліді, але замість розчину хлоридної кислоти (HCl) з молярною концентрацією еквіваленту 0,4 моль/ дм^3 використовують розчин *ацетатної* кислоти CH_3COOH такої ж концентрації.

Знаючи $\Delta H_{\text{нейтр}}$ сильної кислоти сильною основою (результати розрахунків попередньої роботи), розраховують $\Delta H_{\text{дис}}$ за рівнянням 4. Методика проведення роботи, порядок розрахунків і форма звіту по роботі аналогічні попередньому досліді.

Завдання самостійної роботи

1. Порівняти ΔH_{298}^0 реакції відновлення ферум (III) оксиду різними відновниками при 298 К:



2. При відновленні 12,7 г купрум (II) оксиду вуглецем з утворенням $\text{CO}(\text{г})$ поглинається 8,24 кДж теплоти. Знайти ΔH_{298}^0 утворення $\text{CuO}(\text{к})$.

3. Обчислити тиск (в Па), під яким знаходиться 13,5г CO_2 у посудині ємністю 8л при температурі 150 $^\circ\text{C}$.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4.

Тема: Визначення теплового ефекту реакції нейтралізації.

Мета роботи: Вивчити тепловий ефект реакції нейтралізації.

Питання для підготовки:

1. Реакція нейтралізації.

2. Ентальпія нейтралізації

3. Цикли Борна-Габера.

4. Залежність ентальпійної реакції (теплового ефекту) від температури.

5. Рівняння Кірхгоффа.

Теоретична частина

Розв'язати задачі

1. При зберіганні борошна моносахариди повільно окислюються киснем повітря з виділенням теплоти. Обчислити тепловий ефект реакції якщо теплоти утворення дорівнюють:

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{CO}_2) = -393,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{H}_2\text{O}) = -285,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -1272,45 \text{ кДж/моль}.$$

2. Обчислити теплоту утворення CH_4 за реакцією згорання, якщо $\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{CO}_2) = -393,6 \text{ кДж/моль};$

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{H}_2\text{O}) = -285,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{згор.}}^0(\text{CH}_4) = -890,8 \text{ кДж/моль}.$$

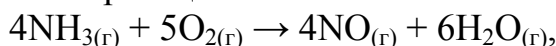
3. Скільки теплоти виділиться при спалюванні 10л етилену (н.у.), якщо

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{CO}_2) = -393,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{H}_2\text{O}) = -285,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{C}_2\text{H}_4) = -56,8 \text{ кДж/моль?}$$

4. Обчислити ентальпію реакції:



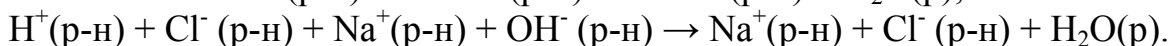
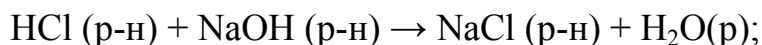
якщо ентальпії утворення амоніаку, Нітроген (II) оксиду, та води відповідно – 46, +91 та –242 кДж/моль

Практична частина

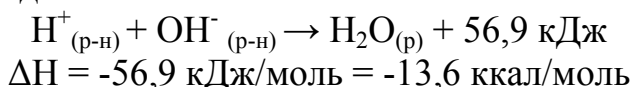
Хід роботи

Дослід 1. Визначення теплового ефекту реакції нейтралізації.

Експериментальне визначення теплового ефекту реакції на прикладі реакції нейтралізації сильної основи (натрій гідроксиду) сильною кислотою (хлоридною). Згідно з теорією електролітичної дисоціації Арреніуса реакція між достатньо розведеними розчинами сильних електролітів може бути записана як реакція між йонами



Запис йонного рівняння реакції нейтралізації у скороченій формі для всіх сильних електролітів є однаковим:



$$\Delta H = -56,9 \text{ кДж/моль} = -13,6 \text{ ккал/моль}$$

Тобто незалежно від природи сильних електролітів процес нейтралізації – це утворення зв'язку між О та Н у молекулі води.

Реактиви та обладнання: мірні циліндри, термометри, стакани (50 та 100 см³), мірні пальчики, розчин натрій гідроксиду NaOH з молярною концентрацією еквіваленту 6 моль/дм³, розчин хлоридної кислоти HCl з молярною концентрацією еквіваленту 0,4 моль/дм³.

У сухий стакан, зважений на терезах, залити точно відміряний за допомогою циліндра об'єм (75 см³) розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією еквіваленту 0,4 моль/дм³ і визначити температуру з точністю до 0,5°C. Відміряти за допомогою мірного пальчика 5 см³ розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією еквіваленту 6 моль/дм³ і внести розчин у пробірку. Ополоснути термометр дистильованою водою і виміряти температуру розчину лугу з точністю до 0,5°C. Швидко влити розчин лугу у стакан із кислотою і спостерігати за зміною температури. Максимальну температуру розчину записати. Зважити стакан з розчином. Отримані дані занести у таблицю 2. Виконати розрахунки.

Якщо процес проводити в калориметрі, теплоту, що виділяється або поглинається в калориметрі, розраховують за формулою:

$$Q = (m_p \cdot C_p + m_{\text{ск}} \cdot C_{\text{ск}}) \cdot \Delta t,$$

де m_p – маса розчину (г),

C_p – питома теплоємність розчину дорівнює питомій теплоємності води, тобто 4,184 Дж/(г·К), $m_{ск}$ – маса склянки (г), $C_{ск}$ – питома теплоємність скла дорівнює 0,753 Дж/(г·К).

Таблиця 2.

Дослідні дані щодо визначення теплового ефекту хімічної реакції

Маса склянки ($m_{скл.}$), г	Об'єм розчину, $см^3$		Температура, °С				Маса стакана з розчином ($m_{зар.}$), г	Загальна маса розчину (m_p), г $m_p = m_{зар.} - m_{скл.}$	
	HCl	NaOH	початкова розчинів		$t_{поч} = \frac{t_{поч}(HCl) + t_{поч}(NaOH)}{2}$	кінцева розчину (HCl+NaOH), t_{max}			$\Delta t = t_{max} - t_{поч}$
			HCl, $t_{поч}$	NaOH, $t_{поч}$					

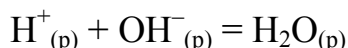
Обчислюють кількість еквівалентів ($v(1/z$ реч.)) речовини (кислоти та лугу), що приймають участь в реакції

$$C(1/z \text{ реч.}) = \frac{v(1/z \text{ реч.})}{V(\text{розчину})}$$

Обчислюють теплоту нейтралізації для 1 моль еквівалента кислоти (чи лугу).

$$\Delta H = -Q$$

Обчислюють теоретичні значення теплового ефекту реакції нейтралізації одного моль еквівалента сильної кислоти (або лугу) за висновком із закону Гесса відповідно до схеми:



за стандартними величинами зміни ентальпії утворення речовин

$$\Delta H^0_{(H_2O)_{(p)}} = -286,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{OH^-_{(p)}} = -230,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{H^+_{(p)}} = 0.$$

7. Визначають відносну похибку досліду за формулою:

$$\varepsilon = \frac{|\Delta H_{теор.} - \Delta H_{факт.}|}{\Delta H_{теор.}} \cdot 100 \%$$

Завдання самостійної роботи

1. Скласти термохімічне рівняння реакції згорання етанолу, якщо відомо, що при спалюванні 4,6 г C_2H_5OH виділяється 136,7 кДж теплоти.

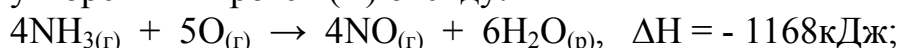
2. Обчислити тепловий ефект реакції між сульфур (IV) оксидом і сірководнем за даними ентальпій утворення речовин (кДж/моль):

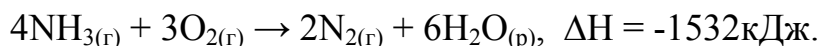
$$\Delta H^0_f(SO_2) = -296,9; \Delta H^0_f(H_2S) = -20,15; \Delta H^0_f(H_2O)_{(p)} = -285,84.$$

Чи належить ця реакція до екзотермічних?

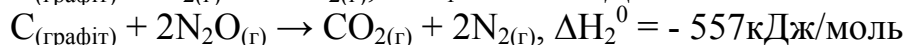
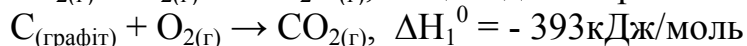
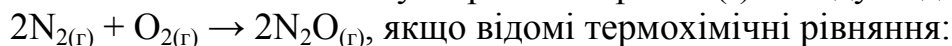
3. Обчислити стандартну ентальпію утворення бензолу, якщо теплота його згорання становить 3169 кДж/моль, а ентальпія утворення вуглекислого газу та водяної пари відповідно -393 і -242 кДж/моль.

4. Використати наведені нижчі дані про теплоту реакцій для розрахунку теплоти утворення нітроген (II) оксиду:





5. Обчислити ентальпію утворення нітроген (I) оксиду згідно рівняння:



ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

Тема: Визначення зміни ентропії при нагріванні й плавленні олова.

Мета роботи: визначити зміну ентропії при нагріванні й плавленні олова та визначити зміни ентропії декількох тіл з різними теплоємностями методом вирівнювання температури системи тіл.

Питання для підготовки:

1. Зміст і формулювання другого закону термодинаміки.
2. Цикл Карно.
3. Ентропія. Абсолютна ентропія.
4. Третій закон термодинаміки.
5. Ентропія і ймовірність.
6. Застосування другого закону термодинаміки до ізольованих систем.
7. Статистична інтерпретація ентропії.
8. Закон Больцмана.
9. Визначення ентропії фазових переходів та хімічних реакцій.
10. Залежність ентропії від температури.
11. Термодинамічні потенціали Гіббса і Гельмгольца.

Теоретична частина

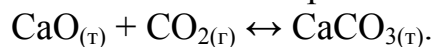
Письмово дати визначення термінів, понять, законів.

- Сформулюйте другий закон термодинаміки.
- Ентропія.
- Оборотні процеси.
- Необоротні процеси.
- Найважливіші функції стану системи, дайте їх визначення.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Визначити інтервал температур, за яких реакція $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ протікає у прямому напрямку, а за яких – у зворотному.

Розв'язок. На основі довідкових даних щодо ентальпій та ентропій утворення відповідних речовин обчислимо змінення ентропії і тепловий ефект реакції



Оскільки ентропія є функцією стану, її змінення внаслідок хімічної реакції $\Delta S_{\text{х.р.}}^0$ дорівнює різниці ентропій утворення продуктів реакції та вихідних речовин:

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = S_{\text{f}}^0(\text{CaCO}_3) - S_{\text{f}}^0(\text{Ca}) - S_{\text{f}}^0(\text{CO}_2) = 92,88 - 39,7 - 213,68 = -160,5 \text{ Дж/моль К} \\ K = -0,1605 \text{ кДж/моль К.}$$

Згідно із законом Гесса розрахуємо тепловий ефект:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \Delta H_{\text{f}}^0(\text{CaCO}_3) - \Delta H_{\text{f}}^0(\text{Ca}) - \Delta H_{\text{f}}^0(\text{CO}_2) = -1207,1 - (-635,5) - (-393,51) = -178,1 \text{ кДж/моль.}$$

Для заданої реакційної системи ($\text{CaO}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CaCO}_{3(т)}$) пряма реакція – екзотермічна ($\Delta H_{\text{х.р.}}^0 < 0$), вона супроводжується зменшенням ентропії ($\Delta S_{\text{х.р.}}^0 < 0$).

Таблиця 5.1.

Вплив температури на напрямок хімічних реакцій

ΔH	ΔS	ΔG	Напрямок самочинного перебігу реакції	Приклад реакції
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Перебіг прямої реакції можливий при будь-якій температурі	$\text{C}_{\text{графит}} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G < 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$ $\Delta G > 0$	При низьких температурах можливий перебіг прямої реакції, а при високих – зворотної	$\text{CaO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3$
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Перебіг прямої реакції нездійснений при будь-якій температурі	$\text{CO} \leftarrow \text{C}_{\text{графит}} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G < 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	При високих температурах можливий перебіг прямої реакції, а при низьких – зворотної	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$

Спираючись на дані табл. 5.1, можна зробити попередній висновок, що за низьких температур ($T < T_{\text{рівн}}$) самочинно буде протікати саме пряма реакція, а за високих ($T > T_{\text{рівн}}$) – зворотна. Однак точнішу відповідь одержимо на підставі розрахунків енергії Гіббса. За стандартних умов ($T = 298 \text{ К}$) змінення енергії Гіббса залежить від співвідношення ентальпійного і ентропійного факторів:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H - T \cdot \Delta S = -178,1 - 298 \cdot (-0,1605) = -130,3 \text{ кДж/моль К.}$$

Як показують розрахунки, внаслідок прямої реакції енергія Гіббса зменшується ($\Delta G_{298}^0 < 0$), що доводить можливість самочинного перебігу реакції. Для визначення рівноважної температури, при якій відбувається зміна знака енергії Гіббса, скористаємося умовою $T_{\text{рівн}} = \Delta H / \Delta S$, і будемо вважати, що $\Delta H_{\text{х.р.}}^0$ і $\Delta S_{\text{х.р.}}^0$ мало змінюються при підвищенні температури. Тоді

$$T_{\text{рівн}} = \frac{-178,1}{-0,1605} = 1109,7 \text{ К}$$

Відповідь: при температурах, нижче 1109,7 К самочинно буде протікати пряма реакція, а вище 1109,7 К – зворотна.

Задача 2. Ідеальна машина Карно, яка працює в інтервалі температур 623÷323 К, виконує 33,52 кДж роботи за цикл. Скільки теплоти підводиться до машини та скільки віддається за цей цикл? Розв'язування: 1. Коефіцієнт (η) корисної дії машини можна виразити:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{A}{Q_1}$$

де Q_1 – теплота, яка підводиться до машини.

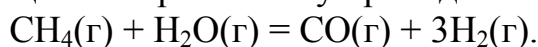
$$Q_1 = \frac{A \cdot T_1}{(T_1 - T_2)} = \frac{33,52 \text{ кДж} \cdot 623 \text{ К}}{(623 - 323) \text{ К}} \approx 69,61 \text{ кДж.}$$

Кількість роботи визначається різницею теплоти, яка підводиться до машини і віддається за цикл: $A = Q_1 - Q_2$.

$$Q_2 = Q_1 - A = 69,61 \text{ кДж} - 33,52 \text{ кДж} = 36,09 \text{ кДж.}$$

Задача 3. На основі довідкових даних щодо значень ентропії утворення відповідних речовин обчислити ентропію реакції конверсії метану.

Розв'язок. Ентропія реакції конверсії метану проходить згідно з рівнянням



Співставляючи коефіцієнти у рівнянні реакції, можна якісно оцінити змінення ентропії: вона повинна зростати ($\Delta S_{\text{x.p.}}^0 > 0$), оскільки в результаті реакції утворюється більша кількість газових молекул, ніж вступає в реакцію. Це свідчить про посилення невпорядкованості системи і, як наслідок, – про збільшення ентропії.

Ентропія – функція стану, тому її змінення визначається тільки початковим і кінцевим станами системи:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{x.p.}}^0 &= S_{298}^0(\text{CO}) + 3S_{298}^0(\text{H}_2) - S_{298}^0(\text{CH}_4) - S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,70 = +214,39 \text{ Дж / К.} \end{aligned}$$

Відповідь: ентропія системи в результаті реакції дійсно зростає, $\Delta S_{\text{x.p.}}^0 > 0$.

Розв'язати задачі

1. При тимчасовому контакті тіла з температурою 200°C з тілом, нагрітим до 100°C , перейшло 418,7 Дж теплоти. Обчисліть загальну зміну ентропії.
2. Азот об'ємом $0,001 \text{ м}^3$ змішали з киснем об'ємом $0,002 \text{ м}^3$ при температурі 27°C та тиску $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Обчисліть загальну зміну ентропії системи.
3. Обчисліть зміну ентропії при розширенні 70 г азоту від 0,2 (тиск 506625 Па) до $0,56 \text{ м}^3$ (тиск 101325 Па). Ізобарна мольна теплоємність азоту 29,43 Дж/(моль·К).
4. До котла з водою, що знаходиться при 100°C , підвели 8374 Дж теплоти. Обчисліть ККД і максимальну роботу, яку можна одержати від котла, якщо температура холодильника 30°C .
5. Обчисліть максимально можливий ККД паротурбінної установки, якщо найбільша температура нагрівання пари становить 550°C , а найменша температура пари при виході 25°C .
6. Обчисліть загальну зміну ентропії при переході 100 кал теплоти від тіла з температурою 150°C до тіла з температурою 50°C .
7. Обчисліть зміну ентропії при плавленні 104,5 г вісмуту, якщо температура плавлення металу 544,3К, а теплота плавлення 11,1 кДж/моль.

Практична частина

Хід роботи

Дослід 1. Визначення приросту ентропії при плавленні олова.

Фазовий перехід першого роду – фазове перетворення, що супроводжується поглинанням або виділенням деякої кількості теплоти й зміною питомого об'єму; температура переходу залишається сталою і залежить від тиску. В даній роботі необхідно визначити температуру фазового переходу – температуру плавлення олова, що дозволяє визначити приріст ентропії.

Якщо деяка термодинамічна система оборотно переходить із стану 1, який характеризується параметрами p_1, V_1, T_1 , у стан 2 з параметрами p_2, V_2, T_2 , то зміна ентропії системи при такому переході може бути обчислена за формулою

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (1)$$

де δQ – елементарний притік теплоти в систему, T – температура всієї системи. Інтеграл береться вздовж "траєкторії" процесу.

У даній лабораторній роботі визначається зміна ентропії, яка відбувається при нагріванні і плавленні певної маси олова (Sn).

Якщо спочатку температура олова дорівнює кімнатній, то при підведенні теплоти олово спочатку нагрівається до температури плавлення, потім плавиться при сталій температурі. Зміна ентропії на першому етапі процесу

$$\Delta S_1 = \int_{T_K}^{T_n} \frac{\delta Q_1}{T} = \int_{T_K}^{T_n} c m dT = c m \ln \frac{T_n}{T_K}, \quad (2)$$

де T_n – температура плавлення,

T_K – кімнатна температура,

c – питома теплоємність.

Для олова $c = 2,3 \cdot 10^2 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$. Маса олова в даній роботі дорівнює $m = 0,07$

кг.

На другому етапі при плавленні

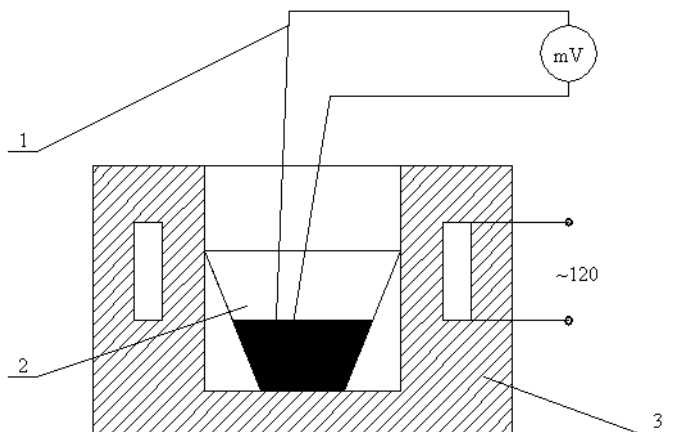
$$\Delta S_2 = \int_1^2 \frac{dQ_2}{T} = \int_1^2 \frac{\lambda m}{T} = \frac{\lambda m}{T_n}, \quad (3)$$

де $Q_2 = \lambda m$ – кількість теплоти, необхідна для плавлення олова при температурі плавлення T_n ($T_n = \text{const}$), λ – питома теплота плавлення (для олова $\lambda = 5,85 \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$).

Повна зміна ентропії дорівнює

$$\Delta S = S_1 + S_2 = c m \ln \frac{T_n}{T_K} + \frac{\lambda m}{T_n}. \quad (4)$$

Для обчислення ΔS необхідно знати параметри, що входять у формулу (4), зокрема, необхідно виміряти температуру плавлення олова.



Вимірюють температуру плавлення олова за допомогою термопар 1, спай якої занурений у тигель з оловом 2 і нагрівається в муфельній печі 3. Термопару під'єднують до пірометричного мілівольтметра mV, шкала якого проградуєвана в градусах температури. Робоча схема установки показана на рисунку 2.

Рис. 2

Реактиви та обладнання: піч, тигель з оловом, термометр, термопара, технічні терези, мілівольтметр, секундомір.

Порядок виконання роботи:

1. Визначити масу олова, зваживши тигель з оловом на технічних терезах. Маса тигля відома.
2. Розмістити всередині печі тигель з оловом таким чином, щоби спай термопарі торкався олова. Після цього увімкнути піч.
3. Розпочати вимірювання зміни температури олова. Для цього через кожні $\Delta t = 30$ секунд послідовно записувати показники мілівольтметра, а потім – відповідні їм значення температури, користуючись градуєвальним графіком.
4. Після закінчення вимірів витягти з розплавленого олова спай термопарі і вимкнути піч.
5. Побудувати графік залежності температури олова від часу.
6. За допомогою одержаного графіка визначити температуру плавлення олова T_n .
7. Виписати з довідника значення величин c і λ . Визначити кімнатну температуру за допомогою термометра.
8. Величини m , T_k , T_n , c , λ занести до табл. 1.
9. За формулою (4) визначити зміну ентропії при нагріванні й плавленні олова.
10. Обчислити абсолютну й відносну похибки визначення ΔS , вважаючи, що $\Delta S = f(m; t_k)$.

Таблиця 5.1- Таблиця для даних

№	m, кг	c, Дж/кг·К	λ , Дж/кг	τ , с	T, К	T _k , К	T _n , К	ΔS , Дж/К
1								
2								
3								

Дослід 2. Визначення зміни ентропії в реальних системах.

Процес вирівнювання температури системи тіл залежить від їх розмірів, кількості й розподілу температур в усьому об'ємі змішуваних тіл. У реальному нерівноважному процесі швидкість зрівнювання температур тіл, що стикаються, обчислена на одиницю об'єму, залежить від їх теплоємності. Якщо в калориметр, який містить деяку кількість води при фіксованій температурі, занурити тіло, нагріте до більш високої температури, відбудеться теплообмін, по закінченні якого встановиться загальна температура. Якщо ми повторимо дослід з тими ж вихідними даними, зменшивши теплоємність зануреного тіла, то одержимо процес, більш близький до оборотного. Ступінь його оборотності в ізольованій системі можна встановити, визначивши зміну ентропії.

У такому процесі для твердого тіла й рідини роботою розширення можна знехтувати, тому

$$c_p = c_v = c,$$

де c – питома теплоємність тіла.

Зміну ентропії при переході з першого стану до другого можна виразити так:

$$\Delta S_i = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c m dT}{T} = c m \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (5)$$

Зважаючи на те, що ентропія системи – є адитивною величиною, для системи тіл

$$\Delta S = \sum_{i=1}^n \Delta S_i. \quad (6)$$

де ΔS – зміна ентропії системи тіл; ΔS_i – зміна ентропії для одного тіла; n – кількість тіл, що складають систему

Реактиви та обладнання: калориметр з мішалкою, електрична пічка, термометр, мірний циліндр, технічні терези, різноваги, набір досліджуваних тіл (алюмінієві, мідні, сталеві).

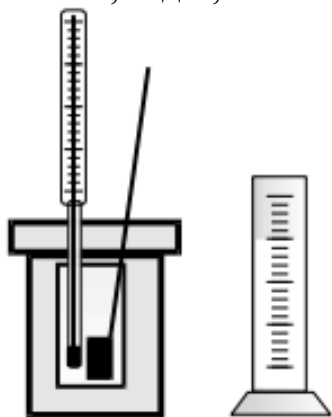


Рис. 4. Калоримент і мірний циліндр

До складу системи (рисунок 4) входять такі тіла: досліджуване тіло масою m_T з питомою теплоємністю c_T і початковою температурою T_1 (температура пари води за шкалою Кельвіна); калориметрична склянка масою m_K з питомою теплоємністю c_K і початковою температурою T_0 , вода в калориметрі масою m_B і питомою теплоємністю c_B з початковою температурою T_0 . До цієї ж системи входить мішалка масою m_M з питомою теплоємністю c_M і початковою температурою T_0 .

Після закінчення процесу теплообміну в указаній системі встановиться кінцева температура T . При вирівнюванні температури ентропія кожного з тіл змінюється таким чином:

$$\Delta S_1 = c_T m_T \ln \frac{T}{T_1} \text{ (тіло);}$$

$$\Delta S_2 = c_K m_K \ln \frac{T}{T_0} \text{ (калориметр);}$$

$$\Delta S_3 = c_M m_M \ln \frac{T}{T_0} \text{ (мішалка);} \quad \Delta S_4 = c_B m_B \ln \frac{T}{T_0} \text{ (вода).}$$

Звідси знайдемо зміну ентропії всієї системи:

$$\Delta S = (c_K m_K + c_M m_M + c_B m_B) \ln \frac{T}{T_0} + c_T m_T \ln \frac{T}{T_1}. \quad (7)$$

Порядок виконання роботи:

1 Визначити на технічних терезах масу m_T будь-якого з досліджуваних тіл. Після цього опустити тіло в нагрівач.

2 Налити воду в нагрівач і увімкнути його.

3 Поки вода нагрівається разом з досліджуваним тілом в нагрівачі, підготуйте калориметр для наступних вимірювань. У водомірну склянку налейте 30-50 см³ води. Визначте за довідковою таблицею густину води при кімнатній температурі й обчисліть масу води за формулою $m_B = \rho_B V_B$. Після цього вилийте воду в калориметричну склянку і виміряйте температуру t_0 води в ній за допомогою термометра.

4 Після того, як у нагрівачі закипить вода, запишіть температуру t_1 киплячої води і, почекавши 2-3 хв, вимкніть нагрівач. Витягніть нагріте тіло з нагрівача і швидко опустіть його в калориметричну склянку. При цьому за допомогою термометра необхідно якомога точніше зафіксувати максимальне значення температури t . Питомі теплоємності калориметра c_K , води c_B досліджуваного тіла c_T і маса m_K калориметричної склянки вказані на робочому місці.

5 Величини m_T , V_B , ρ_B , t_0 , t_1 , t а також величини, які вказані на установці, занести до табл. 2.

6 За формулою (7) обчислити зміну ентропії системи.

7 Обчислити абсолютну й відносну похибки визначення ΔS , вважаючи, що $\Delta S = f(t_0, t_1, t, m_T)$.

Примітка: Питому теплоємність c_M і масу мішалки m_M можна не враховувати.

Таблиця 5.2 – Таблиця для даних

№	m_T , г	V_B , мл	ρ_B , кг/см ³	m_B , г	t_0 , °C	t_1 , °C	t , °C	m_K , г	$\frac{c_K, \text{ Дж}}{\text{К} \cdot \text{кг}}$	$\frac{c_B, \text{ Дж}}{\text{К} \cdot \text{кг}}$	$\frac{c_T, \text{ Дж}}{\text{К} \cdot \text{кг}}$	$\frac{\Delta S, \text{ Дж}}{\text{К}}$
1												
2												

Завдання самостійної роботи

1. Виведіть робочу формулу для приросту ентропії при плавленні олова.
2. Знайти зміну ентропії у процесі ізотермічного стискання 1 моля карбон (IV) оксиду від 101,325 до 1013,25 Па.
3. При охолодженні 12 дм³ кисню від 200 ° до – 40 °С тиск підвищується від 105 до 6,0·10⁶ Па. Розрахувати зміну ентропії, якщо $C_p(O_2) = 29,2$ Дж/моль·К (вважати кисень ідеальним газом).
4. Обчисліть зміну ентропії при нагріванні 16 кг кисню від 273 К до 373 К:
 - 1) при сталому тиску;
 - 2) при сталому об'ємі.Вважати кисень ідеальним газом.
5. У двох однакових за об'ємом посудинах знаходиться: в одній азот масою 2,8 г, а в другій аргон масою 4 г. Обчисліть зміну ентропії при дифузії газів, якщо температура і тиск постійні.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

Тема: Вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість реакції

Мета роботи. Практично ознайомитися з впливом концентрації реагуючих речовин на швидкість хімічних реакцій .

Питання для підготовки:

1. Що вивчає хімічна кінетика? Як визначається швидкість реакцій?
2. Які фактори впливають на швидкість реакції і константу швидкості реакції?
3. Приведіть математичний вираз закону діючих мас.
4. В чому полягає фізичний зміст константи швидкості реакції?
5. Які процеси називаються оборотними?
6. Надати визначення енергії активації. Як визначити енергію активації?

Теоретична частина

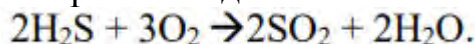
Письмово дати визначення термінів, понять, законів:

- Хімічна кінетика .
- Механізми хімічних реакцій.
- Швидкість фізико-хімічного процесу.
- Гомогенні процеси .
- Гетерогенні процеси .
- Швидкість гомогенної реакції.
- Швидкість гетерогенних реакцій.
- Від чого залежить швидкість хімічної реакції .
- Закон діючих мас (ЗДМ) .
- Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин.
- Константа швидкості реакції.

- Для реакції $aA + bB \rightleftharpoons dD + fF$ математичний вираз закону діючих мас .
- Від чого залежить константа швидкості реакції.
- Від чого не залежить константа швидкості реакції .
- Як впливають парціальні тиски газів на швидкість реакції.
- Концентрації яких речовин не впливають на швидкість реакції .

Приклади розв'язування задач

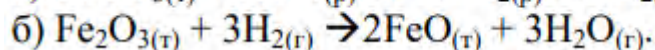
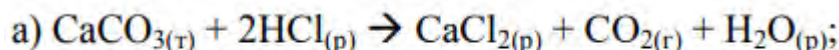
Задача 1. Скласти кінетичне рівняння для гомогенної газофазної реакції



Розв'язок. Якщо відсутні дані про порядки реакції за відповідними реагентами, то у першому наближенні можна скористатися старим формулюванням закону діючих мас і вважати, що швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій вихідних речовин, піднесених у ступені, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам перед формулами цих речовин у рівнянні реакції. Отже, для заданої реакції кінетичне рівняння має вигляд:

$$\mathcal{V} = k \cdot C^2_{\text{H}_2\text{S}} \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Задача 2. Записати кінетичне рівняння для реакцій, що проходять за схемами:



Розв'язок. У випадку гетерогенних реакцій концентрація твердої фази вважається постійною і не вноситься в кінетичне рівняння, тому маємо:

а) $\mathcal{V} = k_1 C^2_{\text{HCl}(\text{р})};$

б) $\mathcal{V} = k_1 C^3_{\text{H}_2(\text{г})}.$

Задача 3. Реакція відбувається за рівнянням $A + A \rightarrow B$. Швидкість реакції описується рівнянням другого порядку за компонентом А. Константа швидкості дорівнює 0,0023 л/моль с. Початкова концентрація А становить 2 моль/л. Визначити швидкість реакції в початковий момент часу, і коли відбудеться розклад 87% А.

Розв'язок. Маючи початкову концентрацію А і константу швидкості реакції знайдемо швидкість реакції за формулою :

$$\mathcal{V} = k \cdot [A]^a$$

де k – константа швидкості реакції

$a = 2$ (порядок за компонентом А)

$$\mathcal{V} = 0,0023 \text{ л/моль} \cdot 2^2 \text{ моль/л} = \mathbf{0,0092} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

Знайдемо концентрацію А при розкладі 87% :

$$C = C_0 \cdot 0,2 = 2 \text{ моль/л} \cdot 13\% = \mathbf{0,26} \text{ моль/л}$$

Знайдемо швидкість реакції в момент, коли відбудеться розклад 87% А:

$$\mathcal{V} = 0,0023 \text{ л/моль} \cdot \text{с} \cdot 0,26^2 \text{ моль/л} = \mathbf{0,00015} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

Задача 4. При 5090 константа швидкості реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ дорівнює 0,16, а вихідні концентрації (моль/л): $C(\text{H}_2)_{\text{вих.}} = 0,04$; $C(\text{I}_2)_{\text{вих.}} = 0,05$. Обчислити початкову швидкість реакції. Як зміниться швидкість реакції, коли концентрація водню зменшиться до 0,03 моль/л?

Розв'язок. Відповідно до закону діючих мас початкова швидкість реакції дорівнює: $\vartheta_{\text{поч}} = k \cdot C(\text{H}_2)_{\text{вих.}} \cdot C(\text{I}_2)_{\text{вих.}} = 0,16 \cdot 0,04 \cdot 0,05 = 3,2 \cdot 10^{-4}$. До певного часу прореагувало водню: $0,04 - 0,03 = 0,01$ моль/л. Співставляючи коефіцієнти у рівнянні реакції, робимо висновок, що і йоду прореагувала така ж кількість, тому його концентрація набула значення:

$$C(\text{I}_2) = 0,05 - 0,01 = 0,04 \text{ моль/л.}$$

При цьому швидкість реакції $\vartheta = k \cdot C(\text{H}_2) \cdot C(\text{I}_2) = 0,16 \cdot 0,03 \cdot 0,04 = 1,92 \cdot 10^{-4}$.

Порівняно із початковою швидкість реакції зменшиться у $\vartheta_{\text{поч}}/\vartheta = 3,2 \cdot 10^{-4} / 1,92 \cdot 10^{-4} = 1,7$ разів.

Задача 5. Константа швидкості реакції інверсії цукру при 25°C дорівнює $9,67 \cdot 10^{-3}$, а при 40°C – $73,4 \cdot 10^{-3}$. Знайти енергію активації даної реакції у вказаному інтервалі температур.

Розв'язок. Можемо вивести формулу для знаходження енергії активації з рівняння:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right),$$

де: K – константа швидкості реакції,

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

T – температура.

$$E_a = \frac{\ln \frac{K_2}{K_1} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

Підставимо дані задачі, отримаємо:

$$E_a = \frac{\ln \frac{0,00967 \text{ с}^{-1}}{0,00734 \text{ с}^{-1}} \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К} \cdot 313 \text{ К}}{313 \text{ К} - 298 \text{ К}} = 14252,7 \text{ Дж/моль}$$

Задача 6. Розклад Гідроген пероксиду у водному розчині є реакцію першого порядку. Кількість гідроген пероксиду в реакційній суміші визначали титруванням проб однакового об'єму калій перманганатом. В початковий момент часу реакції було втрачено на титрування $22,8$ мл KMnO_4 , через 10 хв – $13,8$ мл і через 20 хв від початку реакції – $8,25$ мл. Вирахувати середнє значення константи швидкості реакції.

Розв'язок. Константу швидкості реакції першого порядку визначимо за формулою:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$$

Підставимо відомі дані і отримаємо:

$$k_1 = \frac{1}{10 \text{ хв}} \ln \frac{22,8 \text{ мл}}{13,8 \text{ мл}} = \frac{1}{10 \text{ хв}} \ln 1,652 = 0,0502 \text{ хв}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{20 \text{ хв}} \ln \frac{22,8 \text{ мл}}{8,25 \text{ мл}} = \frac{1}{20 \text{ хв}} \ln 2,763 = 0,0508 \text{ хв}^{-1}$$

Знаходимо середнє значення константи швидкості реакції:

$$k_c = \frac{0,0502 \text{ хв}^{-1} + 0,0508 \text{ хв}^{-1}}{2} = 0,0505 \text{ хв}^{-1}$$

Знайдемо середнє значення константи швидкості реакції за різницею даних 20 і 10 хв:

$$k_c = \frac{22,8 \text{ мл} - 13,8 \text{ мл}}{10 \text{ хв}} = 0,9 \text{ хв}^{-1}$$

$$k_c = \frac{22,8 \text{ мл} - 8,25 \text{ мл}}{20 \text{ хв}} = 0,72 \text{ хв}^{-1}$$

$$k_c = \frac{13,8 \text{ мл} - 8,25 \text{ мл}}{20 \text{ хв} - 10 \text{ хв}} = 0,55 \text{ хв}^{-1}$$

Розв'язати задачі

1. Розклад Нітроген (I) оксиду на поверхні золота при високих температурах відбувається за рівнянням $\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}$. Швидкість реакції описується рівнянням першого порядку. Константа швидкості реакції дорівнює $0,0005 \text{ с}^{-1}$ при 1123 К. Початкова концентрація Нітроген (I) оксиду 4 моль/л. Визначити швидкість реакції при вказаній температурі в початковий момент часу, і коли відбудеться розклад 80% Нітроген (I) оксиду.

2. Рівняння швидкості реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ має другий порядок за компонентом SO_2 , і перший порядок – за компонентом O_2 . У скільки разів збільшиться швидкість прямої реакції, яка відбувається при сталому об'ємі, якщо збільшити тиск в 5 разів без зміни температури?

3. Середня швидкість реакції $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ дорівнює $0,02 \text{ моль/л}\cdot\text{с}$. Які будуть концентрації речовин А, В і С через 5с, якщо початкова концентрація речовин А і В була відповідно 1 і 2 моль/л?

4. Утворення фосгену $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ є реакцією бімолекулярною. Швидкість реакції описується рівнянням другого порядку. Вирахувати константу швидкості цієї реакції, використовуючи дані:

Час, хв.	Концентрація Cl_2 , моль/л
0	0,01873
12	0,01794
18	0,01764
24	0,01734
30	0,01704

5. Реакція між речовинами А і В описується рівнянням $\text{A} + 3\text{B} \Rightarrow \text{C}$. Швидкість реакції описується рівнянням першого порядку за реагентом А і нульового порядку за реагентом В. Константа швидкості реакції дорівнює $0,45 \text{ с}^{-1}$. Початкова концентрація речовини А дорівнює 1,7 моль/л, а речовини В – 4,5 моль/л. Вирахувати швидкість реакції в початковий момент часу; в момент часу, коли прореагує 75% речовини А, а також коли прореагує 75% речовини В.

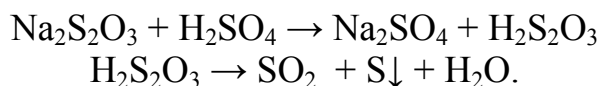
Практична частина

Хід роботи

Дослід 1. Вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість реакції.

Реактиви та обладнання: штатив із пробірками, секундомір, розчин натрій тіосульфату з молярною концентрацією 0,25 моль/дм³ (або $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,5\%$), розчин сульфатної кислоти з молярною концентрацією 0,25 моль/дм³ (або $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,5\%$).

Взаємодія натрій тіосульфату із сульфатною кислотою протікає за рівняннями:



В ході реакції один із її продуктів – сірка утворюється у вигляді дуже дрібних, невидимих спочатку, колоїдних частинок, зависі у воді. Коли кількість сірки зростає, її частинки починають з'єднуватися між собою (коагулювати).

Розсіювання світла колоїдними частинками сірки спостерігається у вигляді блакитнуватого забарвлення розчину, що нагадує слабе світіння. Це явище називається опалесценцією. В ході експерименту необхідно вимірювати проміжок часу між двома моментами: моментом початку реакції і моментом, коли стає видимою опалесценція.

Цей проміжок приймається за час реакції (τ). Величина, обернена часу реакції ($1/\tau$) є пропорційною швидкості реакції (V); одиниця її виміру – с^{-1} . Надалі скорочено цю величину називатимемо швидкістю реакції.

Дослід виконується за різних концентрацій тіосульфату натрію, тоді як концентрація сірчаної кислоти береться однаковою для усіх вимірів в цій серії. За допомогою даного дослідження можна виявити залежність швидкості реакції від концентрації тіосульфату натрію.

Послідовність виконання роботи

1. У п'яти окремих пробірках приготувати 4 розчинів тіосульфату натрію з різними концентраціями. У першу пробірку налити з бюретки 2 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в другу – 4, в третю – 6, в четверту – 8. Після цього об'єм розчину в кожній пробірці довести до 10 мл додаванням води.

2. У приготованих пробірках з розчинами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ провести реакції з сірчаною кислотою. Для цього в кожену з них додати 2 мл сірчаної кислоти. Кожного разу за секундоміром визначити час реакції – досягнення однакової інтенсивності опалесценції.

3. Обчислити значення швидкості реакції і заповнити таблицю:

Таблиця 6.1. Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючої речовини

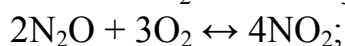
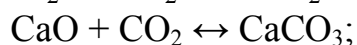
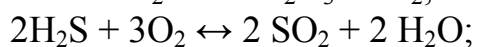
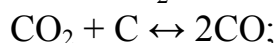
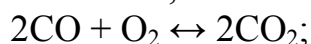
Номер досліджу	V, мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	V, мл H_2O	Концентрація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ С, моль/л	Час реакції, τ	Швидкість реакції, $V=1/\tau$
----------------	---	----------------------------	--	---------------------	-------------------------------

1	2	8			
2	4	6			
3	6	4			
4	8	2			

4. Побудувати графік залежності швидкості реакції від концентрації розчину (С, моль/л) тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

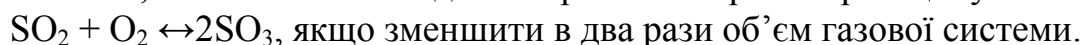
Завдання самостійної роботи

1. Зазначте, які з наведених систем є гомогенними:



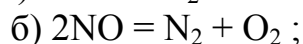
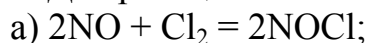
Напишіть для них вираз швидкості реакції і вкажіть, від яких факторів залежить швидкість хімічної реакції в гомогенних і гетерогенних системах.

2. Визначте, як зміниться швидкість прямої і зворотної реакцій у системі



3. Через деякий час після початку реакції $3\text{A} + \text{B} \leftrightarrow 2\text{C} + \text{D}$ концентрації речовин становили: $[\text{A}]=0,03$ моль/л; $[\text{B}]=0,01$ моль/л; $[\text{C}]=0,008$ моль/л. Визначте вихідні концентрації речовин А і В.

4. Для реакції:



наведіть математичний вираз закону діючих мас та розрахуйте, у скільки разів збільшиться швидкість реакції при: 1) збільшенні концентрації оксиду азоту (II) в 4 рази.

5. Визначте початкову швидкість реакції $\text{A} + 2\text{B} = \text{C}$, якщо вихідна концентрація речовини А дорівнює 0,4 моль/л, вихідна концентрація речовини В - 0,6 моль/л, а константа швидкості - 0,7. Якою буде швидкість, якщо в процесі реакції концентрація речовини А зменшиться на 0,2 моль/л.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

Тема: Вплив температури на швидкість хімічних реакцій.

Мета роботи. Вивчити вплив температури на швидкість реакції, визначити енергію активації, температурний (декадний) коефіцієнт швидкості реакції та сталу рівняння Арреніуса.

Питання для підготовки:

1. Що таке швидкість реакції в гомогенній та гетерогенній системах?

2. Як залежить швидкість реакції в гомогенній системі від концентрації

вихідних речовин?

3. Який фізичний зміст константи швидкості реакції? Від чого вона залежить?

4. Чому зміна температури суттєво впливає на швидкість хімічних реакцій? Наведіть відповідне рівняння.

5. Рівняння Арреніуса.

Теоретична частина

Письмово дати визначення термінів, понять, законів:

- Як швидкість реакції залежить від температури .
- Правило Вант-Гоффа .
- Математичний вираз правила Вант-Гоффа .
- Температурний коефіцієнт швидкості (γ).
- рівняння Арреніуса.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. При підвищенні температури від 40°C до 60°C швидкість реакції зросла у 9 разів. Чому дорівнює температурний коефіцієнт цієї реакції?

Розв'язок. Підвищення температури складає $\Delta T = 60 - 40 = 20$, тоді показник ступеню в рівнянні Вант-Гоффа дорівнює $\Delta T / 10 = 20 / 10 = 2$. Підставимо дані у перетворене рівняння Вант-Гоффа

$$(92/91 = \gamma^{\Delta T / 10}): 92/91 = \gamma^2 = 9, \text{ звідки } \gamma = 3, \text{ оскільки } 3^2 = 9.$$

Задача 2. Температурний коефіцієнт деякої реакції дорівнює 3. Як зміниться швидкість реакції при зниженні температури на 400 ?

Розв'язок. Знайдемо змінення температури: $\Delta T = (T_2 - T_1) = -40$. Знак мінус «-» підкреслює, що температура знижується. Перетворимо рівняння Вант-Гоффа і підставимо дані:

$$92/91 = \gamma^{\Delta T / 10} = \gamma^{-40 / 10} = 1/81$$

Тобто при зниженні температури на 400 швидкість реакції зменшиться у 81 разів.

Задача 3. У скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури від 500 до 580K, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3?

Розв'язок. Використовуємо математичний вираз правила Вант-Гоффа:

$$\frac{v_{t+10}}{v_t} = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}},$$

За умовою задачі, $\Delta t = 580 - 500 = 80$, тому записуємо

$$\frac{v_{t+10}}{v_t} = 3^{\frac{80}{10}} = 3^8 = 6561.$$

При підвищенні температури на 800 швидкість реакції збільшиться у 6561 разів.

Розв'язати задачі

1. При температурі 300 хімічна реакція перебігає за 25хв., а при 500 – за 4хв. Обчисліть температурний коефіцієнт швидкості реакції.
2. Швидкість реакції збільшується в 2,5 рази при підвищенні температури на кожні 100 в інтервалі від 00 до 600С. У скільки разів збільшиться швидкість хімічної реакції при підвищенні температури від 200 до 450С?
3. Дві хімічні реакції при температурі 100С мають однакові швидкості. При підвищенні температури на кожні 100 швидкість першої реакції збільшиться в 2 рази, другої – в 3 рази. При якій температурі швидкість другої реакції буде в 2 рази більша швидкості першої реакції?
4. При температурі 500С швидкість однієї реакції в 2 рази більша швидкості другої реакції. При підвищенні температури на кожні 100 швидкість першої реакції збільшиться в 2 рази, другої – в 4 рази. При якій температурі швидкості двох хімічних реакцій будуть однаковими?
5. При температурі 200С реакція, температурний коефіцієнт якої дорівнює 3, закінчується через 36 хвилин. Обчисліть, за який час ця реакція закінчиться за температури 400С

Практична частина

Хід роботи

Дослід 1. Вплив температури на швидкість хімічної реакції.

Реактиви та обладнання: штатив із пробірками, секундомір, термометр, склянка з гарячою водою, електроплитка, розчин натрій тіосульфату з молярною концентрацією 0,25 моль/дм³, розчин сульфатної кислоти з молярною концентрацією 0,25 моль/дм³.

Для дослідів готують 5 пробірки з розчином 1 і 5 пробірки з розчином 2 відповідно до табл. 7.1.

При кімнатній температурі в одну пробірку влийте з бюретки 5 мл розчину тіосульфату Натрію ($C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1$ моль/л), в іншу – 5 мл розчину сульфатної кислоти ($C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л). Прилийте розчин сульфатної кислоти до розчину тіосульфату Натрію, визначте час, який пройшов з моменту зливання розчинів до моменту помутніння. Результати експерименту запишіть у таблицю 7.1.

Щоб провести аналогічний дослід при температурі більшій на 10 градусів від кімнатної, пробірки з 5 мл розчину тіосульфату натрію та 5 мл розчину сульфатної (сірчаної) кислоти вміщують у водяну баню з температурою $t_2 = t_{\text{кімн}} + 10^\circ\text{C}$. Протягом 5 хвилин обидві пробірки термостатують, а потім до розчину солі доливають розчин сульфатної кислоти (причому, пробірку з тіосульфатом натрію не виймають з бані). Визначте час, який пройшов з моменту зливання розчинів до моменту помутніння. Результати експерименту запишіть у таблицю. Аналогічно проведіть експеримент при інших температурах кожен наступний вимір температуру піднімаємо на 10⁰С.

Таблиця 7.1. Дані по впливу температури на швидкість реакції

№ з/п пробірки	V ₁ Na ₂ S ₂ O ₃ мл	V ₂ H ₂ SO ₄ мл	t, °С	Час появи помутніння τ, с	γ	Відносна швидкість реакції V = 100 / τ

1	5	5				
2	5	5				
3	5	5				
4	5	5				
5	5	5				

Дані дослідів заносять у таблицю 7.1

Обчисліть відносну швидкість реакції за кожної з температур:

$$v_t = \frac{100}{\tau}, \text{ c}^{-1}$$

Розрахуйте температурний коефіцієнт швидкості реакції для кожного інтервалу температур (γ_i) та середнє його значення ($\gamma_{\text{сеп}}$):

$$\gamma_1 = \frac{\Delta T / 10}{\sqrt{Vt_2 / Vt_1}} \quad \Delta T_1 = T_2 - T_1, \text{ K};$$

$$\gamma_2 = \frac{\Delta T / 10}{\sqrt{Vt_3 / Vt_2}} \quad \Delta T_2 = T_3 - T_2, \text{ K};$$

$$\gamma_{\text{сеп}} = \frac{\Delta T / 10}{\sqrt{Vt_3 / Vt_1}} \quad \Delta T_{\text{сеп}} = T_3 - T_1, \text{ K};$$

Побудуйте графік залежності швидкості реакції від температури.

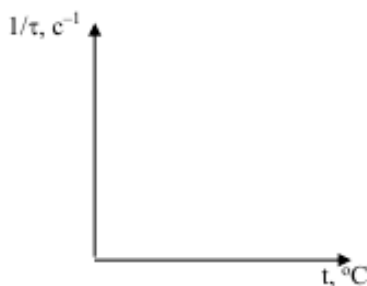
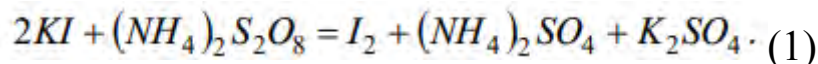
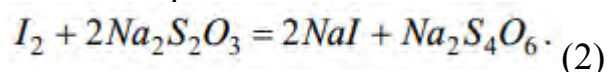


Рис. 7.1. Залежність відносної швидкості реакції від температури

Дослід 2. Вплив температури на швидкість реакції окислення іонів йода іонами персульфата.



Визначити кінець цієї реакції важко. Тому до реагуючої суміші додають тіосульфат натрію та крохмаль. Доки в системі залишається тіосульфат натрію, він відновлює йод до іонів йода за реакцією:



Коли весь тіосульфат натрію прореагує (реакція йде дуже швидко), йод, що виділяється за реакцією (1) утворює з крохмалем речовину, забарвлену у синій колір. Тому швидкість реакції визначають за зміною концентрації $Na_2S_2O_3$

Реактиви та обладнання: термостат, секундомір, бюретки ємкістю 50 см³, розчини KI, Na₂S₂O₃, (NH₄)₂S₂O₈, H₂SO₄, крохмалю.

У широку пробірку налити за допомогою бюреток 10 см³ розчину KI і 20 см³ розчину Na₂S₂O₃. У вузьку пробірку налити 10 см³ розчину (NH₄)₂S₂O₈ і 20 см³ розчину H₂SO₄. Помістити пробірки у термостат і за допомогою контактного термометра задати певну температуру (приблизно 20-25°C або 293-298 K). Коли температура в термостаті досягне потрібної величини, вилити вміст вузької пробірки у широку і одночасово увімкнути секундомір. В момент забарвлення суміші у синій колір зупинити секундомір, помітити час протікання реакції і температуру (з точністю до 0,1 градуса). Повторити дослід 6-10 разів зберігаючи об'єми реагуючих речовин сталими, але кожного разу підвищуючи температуру в термостаті на 2-3 градуси. Отримані експериментальні дані занести до табл. 7.2.

Таблиця 7.2. Дані по впливу температури на швидкість реакції

№ досліду	t°, C	T, K	$\frac{1}{T}$	τ, с	V	lg V	γ
1							
...							
10							

Обробка експериментальних даних

1. Визначити концентрацію тіосульфата натрію у реакційній суміші за рівнянням:

$$C_0 V_0 = C_{\text{см}} V_{\text{см}},$$

де C₀ – початкова концентрація розчину Na₂S₂O₃, моль/дм³; V₀ – об'єм Na₂S₂O₃, що взятий для досліду, см³; C_{см} – концентрація Na₂S₂O₃ у суміші, моль/дм³; V_{см} – об'єм реакційної суміші, дм³.

2. Визначити швидкість реакції при кожній температурі за рівнянням:

$$V = \frac{C_{\text{см}, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\tau},$$

де V – швидкість реакції, моль/дм³×с; t - час протікання реакції (від початку до появи синього кольору), с. Одержані результати занести до табл. 7.2. Побудувати графік у координатах lg V = f(1/T) (рис. 7.2).

Відповідно до рівняння Арреніуса, на графіку спостерігається прямолінійна залежність, з якої можна знайти енергію активації і сталу Арреніуса.

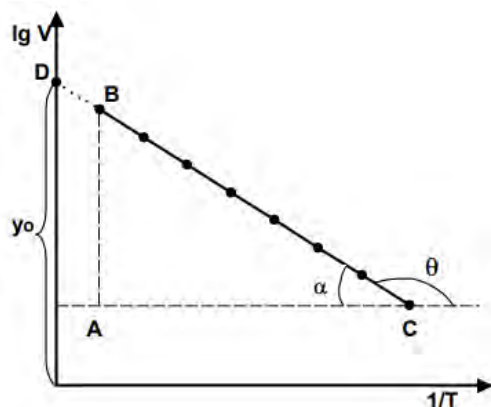


Рис. 7.2. Залежність логарифма швидкості реакції від зворотної температури

З рівняння Арреніуса.

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \text{ або}$$

$$\ln V = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Маємо

$$\operatorname{tg} \theta = -\frac{E}{R} \text{ і } E = -R \operatorname{tg} \theta .$$

Якщо використати десяткові логарифми, будемо мати $\lg V = \lg A - \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T}$; $E = -2,3R \operatorname{tg} \theta = 2,3R \operatorname{tg} \alpha$ (Дж/моль), де θ і α - кути нахилу прямої на графіку.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{AB}{AC} = \frac{\lg V_2 - \lg V_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} .$$

3. Точка перетину прямої з вісю ординат (D) дає відрізок (y_0), що дорівнює логарифму сталої Арреніуса

$$y_0 = \lg A .$$

Звідси

$$A = \operatorname{anti} \lg y_0 \text{ (моль/дм}^3 \times \text{с)} .$$

4. Визначити температурний коефіцієнт швидкості реакції за рівнянням:

$$\lg \gamma = \frac{10(\lg V_2 - \lg V_1)}{T_2 - T_1} = F; \quad \gamma = \operatorname{anti} \lg F ,$$

де V_1 і V_2 - швидкості реакції за температур T_1 і T_2 відповідно.

Завдання самостійної роботи

1. У скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури на 50°C , якщо $\gamma = 2$?

2. На скільки градусів треба підвищити температуру в системі, аби швидкість реакції збільшилась в 256 разів ($\gamma = 4$)?
3. Розрахуйте температурний коефіцієнт реакції, швидкість якої зменшилась у 27 разів при зменшенні температури від 313 К до 283 К.
4. Температурний коефіцієнт певної реакції дорівнює 2,3. У скільки разів збільшиться швидкість цієї реакції, якщо підвищити температуру на 200.
5. Обчисліть температурний коефіцієнт реакції, якщо при 800С вона закінчується за 320 с, а при 1100С – за 40 с.
6. При 150°C хімічна реакція закінчується за 16 хв. Приймаючи $\gamma = 2,5$, розрахуйте, через який час закінчиться реакція при 200 і 80°C?
7. При 509⁰ константа швидкості реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ дорівнює 0,16, а вихідні концентрації (моль/л): $C(\text{H}_2)_{\text{вих.}} = 0,04$; $C(\text{I}_2)_{\text{вих.}} = 0,05$. Обчислити початкову швидкість реакції. Як зміниться швидкість реакції, коли концентрація водню зменшиться до 0,03 моль/л?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

Тема: Визначення константи швидкості і енергії активації омилення етилацетату.

Мета роботи. Вимірювання константи швидкості омилення етилацетату при великому надлишку води і визначення залежності константи швидкості цієї реакції від температури.

Питання для підготовки:

1. Енергія активації.
2. Рівняння константи швидкості реакції першого порядку і поясніть його.
3. Рівняння константи швидкості реакції другого порядку і поясніть його.
4. Перерахуйте фактори, від яких залежить швидкість хімічної реакції. Коротко охарактеризуйте дію кожного фактора на швидкість хімічної реакції.

Теоретична частина

Письмово дати визначення термінів, понять, законів:

- Що розуміють під зіткненням реагуючих молекул?
- Що розуміють під механізмом хімічної реакції?
- Що таке елементарний акт реакції?
- Що розуміють під середньою і справжньою швидкістю хімічних реакцій? Як їх визначають?
- Дайте характеристику моно-, бі- і тримолекулярних реакцій.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Обчисліть порядок реакції омилення етилацетату лугом при таких даних експерименту:

t, хв	3	5	10	25
C _{NaOH} , моль/л	7,40	6,34	4,64	2,54

Початкові концентрації луку і естеру однакові і мають значення 10 моль/л.

Розв'язок. Задача цього типу розв'язується методом підстановки, тобто підстановки експериментальних даних в рівняння констант швидкості реакцій 1-го і 2-го чи 3-го порядку. Знаходять рівняння, яке дає стале значення K_p , отже реакція відноситься до цього типу порядку. Підставимо дані задачі в рівняння константи швидкості реакції 1-го порядку:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}$$

$$K_{p1} = \frac{1}{3} \ln \frac{10}{7,40} = 0,1; \quad K_{p2} = \frac{1}{5} \ln \frac{10}{6,34} = 0,091;$$

94

$$K_{p3} = \frac{1}{10} \ln \frac{10}{4,64} = 0,077; \quad K_{p4} = \frac{1}{25} \ln \frac{10}{2,54} = 0,055;$$

Обчислене значення показує, що константа швидкості не є сталою, отже застосування цього рівняння неправомірне і дана реакція не є реакцією 1-го порядку. Підставимо дані задачі в рівняння для константи швидкості для реакції 2-го порядку, враховуючи, що початкові концентрації обох речовин однакові:

$$K_p = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{C_0(C_0 - x)}$$

$$K_{p1} = \frac{2,6}{3 \cdot 10 \cdot 7,4} = 11,7 \cdot 10^{-3};$$

$$K_{p2} = \frac{3,66}{5 \cdot 10 \cdot 6,34} = 11,54 \cdot 10^{-3};$$

$$K_{p3} = \frac{5,36}{10 \cdot 10 \cdot 4,64} = 11,55 \cdot 10^{-3};$$

$$K_{p4} = \frac{7,46}{25 \cdot 10 \cdot 2,54} = 11,75 \cdot 10^{-3};$$

Значення константи швидкості практично постійні, отже, реакція належить до реакцій 2-го порядку.

Задача 2. Для реакції омилення оцтово етилового ефіру з надлишком води константа швидкості при 20°C дорівнює $9,9 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$, а при 40°C її величина складає $43,9 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$. Визначте енергію активації і константу швидкості реакції при 30 °C.

Розв'язок.

Енергію активації знаходимо за рівнянням Арреніуса:

$$E_A = \frac{R(\ln K_2 - \ln K_1)}{1/T_1 - 1/T_2},$$

де E_A – енергія активації; R – газова стала; K_2 і K_1 – константа швидкості реакції при T_2 і T_1 відповідно. Підставляємо значення:

$$E_A = \frac{8,314(\ln 43,9 \cdot 10^{-4} - \ln 9,9 \cdot 10^{-4})}{1/293 - 1/313} = 56940 \text{ (Дж/моль)}.$$

Константу швидкості K_3 при температурі T_3 знаходимо за цим же рівнянням:

$$\ln K_3 = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) + \ln K_1;$$

$$\ln K_3 = \frac{56940}{8,314} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{303} \right) + \ln 9,9 \cdot 10^{-4} = -6,1469;$$

$$K_3 = 0,00214 \text{ (хв}^{-1}\text{)}.$$

Розв'язати задачі

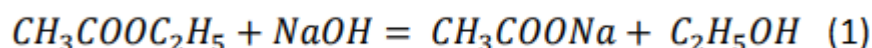
1. Константа швидкості омилення етилацетату натрій гідроксидом при $9,4^\circ\text{C}$ дорівнює 2,37, а при $14,40^\circ\text{C}$ – 3,204. Обчисліть за рівнянням Арреніуса, при якій температурі константа швидкості буде дорівнювати 15.
2. При певній температурі 0,01М розчин етилацетату омилюється 0,002М розчином NaOH на 10% за 23 хвилини. Через скільки хвилин він буде омилений до того ж ступеня 0,005М розчином КОН? Вважати, що дана реакція має другий порядок, а луги повністю дисоційовані.
3. Для реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ константа швидкості при температурі 683 К дорівнює 0,0659 л/моль·хв., а при 716 К – 0,375 л/моль·хв. Знайдіть енергію активації та константу швидкості реакції при температурі 700 К.
4. Для реакції $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ константа швидкості при температурі 986 К дорівнює 6,72 л/моль·хв, а при температурі 1165 К – 977,0 л/моль·хв. Знайдіть енергію активації цієї реакції і константу швидкості при температурі 1053,0 К.

Практична частина

Хід роботи

Дослід 1. Визначення константи швидкості і енергії активації омилення етилацетату.

Реакції омилення етилацетату



протікає за другим порядком. Якщо вихідні концентрації ефіру і лугу не однакові і рівні a і b молей, то диференційне кінетичне рівняння має вигляд:

$$k = \frac{1}{(b-a)(t_2-t_1)} \ln \frac{(b-x_2)(a-x_1)}{(b-x_1)(a-x_2)}, \quad (2)$$

де x_1 і x_2 - концентрації CH_3COONa і $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, які утворилися відповідно до моменту часу t_1 та t_2 .

Реактиви та обладнання: термостат, три плоскодонні колби на 100 мл; шість конічних колб на 200 мл; кристалізатор з льодом; піпетки на 2 мл; піпетка

на 5 мл; бюретки на 50 мл; мірні циліндри на 5 мл; фенолфталеїн; 0,02Н розчин етилацетату; 0,025Н розчин NaOH; 0,01Н розчин HCl.

В чисту суху колбу (бажано з притертою пробкою) місткістю на 100 мл наливають 50 мл. розчину HCl і розміщують в термостаті ($t = 25^{\circ}\text{C}$), а в холодильник (чи на лід) ставлять колбу об'ємом 500 мл з дистильованою водою. Коли розчин прийме температуру термостата (через 10 – 15 хв), до нього доливають 5 мл етилацетату і, перемішуючи розчин, негайно відбирають піпеткою 2 мл реакційної суміші; момент приливу етилацетату вважають за початок реакції. Колбу з сумішшю, що залишилася, щільно закривають пробкою, щоб ефір під час досліду не випаровувався, і не виймають з термостата протягом всього досліду.

Узяту пробу виливають з піпетки в іншу колбу для титрування з 50 мл холодної води (t від 0 до 2°C) для гальмування реакції омилення етилацетату.

Пробу негайно титрують розчином NaOH до стійкого забарвлення протягом 10 с. По завершенню титрування колбу ополіскують водою і перед відбиранням наступної проби також наливають 50 мл охолодженої води і 3 краплі фенолфталеїну. Через 14 хв беруть наступну пробу і точно через 15 хв вливають її в колбу для титрування. Наступні титрування проводять через 25, 40 і 60 хв після початку реакції.

При кімнатній температурі реакція практично закінчується через 24 год. Отже, для узяття останньої проби колбу з реакційною сумішшю треба вийняти з термостата і наступного дня відтитрувати 2 мл розчину. Проте можна реакцію омилення прискорити. Для цього колбу закривають пробкою із зворотним холодильником і нагрівають на водяній бані при температурі $70 - 80^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв. Потрібно стежити за тим, щоб конденсація пари рідини йшла по можливості в нижній частині холодильника і ефір не випаровувався з реакційної суміші. Після охолодження розчину проводять титрування 2 мл проби.

При розрахунках константи швидкості з рівняння (2) концентрації $(b-a)$, $(a-x_1)$, $(a-x_2)$, $(b-x_1)$, $(b-x_2)$, замінюють пропорційними їм об'ємами розчину соляної кислоти, який було витрачено на титрування.

Різницю $(b-a)$ замінюють пропорційним їй об'ємом NaOH, який було витрачено на останнє титрування. Різниці $(b-x_1)$ і $(b-x_2)$, які рівні концентраціям непрореагованого лугу до моменту часу t_1 і t_2 , очевидно пропорційні витраченим на титрування об'ємам NaOH V_1 і V_2 і різниці $(a-x_1)$, $(a-x_2)$ замінюють відповідними $(V_1 - V_1)$, $(V_2 - x_2)$. Після підстановки в (2) отримаємо:

$$k' = \frac{1}{V_{\infty}(t_2 - t_1)} \ln \frac{V_2(V_1 - V_{\infty})}{V_1(V_2 - V_{\infty})}, \quad (3)$$

k' в цьому рівнянні не рівне k в (2), так як рівниця замінена пропорційною, але не рівною величиною. Однак, величина пропорційні одна одній. З рівняння (3) розраховують константу швидкості для різних проміжків часу, наприклад, 5-15, 5-25, 5-30, 25-40, 40-60 хв і т. д. і знаходять її середнє значення.

Такий самий дослід повторюють для іншої, більш високої температури, наприклад, при 35°C . За двома значеннями константи швидкості $k(t_1)$ $k'(t_2)$

розраховують енергію активації за рівнянням (4).

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4)$$

Результати спостережень і розрахунків представляють у вигляді таблиці 8.1.

Таблиця 8.1. Витрати NaOH і кінетичні параметри реакції омилення етилацетату лугом при різних температурах.

Час від початку дослідів $t, \text{хв}$	$T_1 = K$				$T_2 = K$				$E_{\text{акт}}$ кДж/моль
	Об'єм титранту $V_{\text{т}}, \text{мл}$	$V_i - V_{\infty}$ мл	k'_{t1}	$(k'_{t1})_{\text{ср}}$	Об'єм титранту $V_{\text{т}}, \text{мл}$	$V_i - V_{\infty}$ мл	k'_{t2}	$(k'_{t2})_{\text{ср}}$	

Завдання самостійної роботи

1. Як зміниться швидкість реакції, що проходить у газовій фазі, при підвищенні температури на 60°C , якщо температурний коефіцієнт швидкості даної реакції 2.
2. Швидкість багатьох реакцій подвоюється при підвищенні температури на кожні 10°C . Враховуючи, що така реакція йде при 300K, розрахуйте енергію активації при якій така закономірність виконується.
3. Обчисліть, у скільки разів збільшиться швидкість реакції при зменшенні енергії активації на 10 і 100 кДж/моль, якщо при 300 K $E_a = 150$ кДж/моль.
4. В результаті реакції формальдегіду з пероксидом водню утворюється мурашина кислота ($n = 2$): $\text{НСНО} + \text{Н}_2\text{О}_2 = \text{НСООН} + \text{Н}_2\text{О}$. Якщо змішати рівні об'єми молярних розчинів $\text{Н}_2\text{О}_2$ і НСОН , то через 2 години при $T = 333,0$ K концентрація мурашиної кислоти стане рівною 0,215 моль/л. Обчисліть константу швидкості реакції і визначте, через який час прореагує 90% початкових речовин. Скільки часу потрібно, щоб дана реакція пройшла на 90%, якщо початкові розчини НСНО і $\text{Н}_2\text{О}_2$ розбавити в 10 разів.
5. В розчині міститься 0,1 моль етилацетату і 0,1 моль NaOH. При 283,0 K за 10 хв омилюється 10% ефіру, а при 298,0 K за той же проміжок часу 20%. Скільки ефіру прореагує за 5 хв при 313,0 K?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9

Тема: Зміна швидкості хімічної реакції у присутності каталізаторів.

Мета роботи. Вивчити вплив каталізаторів на швидкість хімічної реакції.

Питання для підготовки:

1. Гомогенний каталіз.
2. Гетерогенний каталіз.
3. Види каталізаторів.
4. Механізм дії каталізатора.

5. Кислотно-основний каталіз.
6. Що називається процесом дифузії? Запишіть математичний вираз
7. першого закону Фіка.
8. Автокаталіз.
9. Промотори та каталітичні отрути.
10. Ферменти як біологічні каталізатори.
11. Роль гетерогенного каталізу в сучасній хімічній технології.

Теоретична частина

Письмово дати визначення термінів, понять, законів:

- Каталіз .
- Автокаталіз .
- Каталізатор .
- Які види каталізу існують?
- Активатори каталізу.
- Реактиватори каталізу.
- Інгібітори каталізу.
- Кислотно-основний каталіз.

Практична частина

Хід роботи

Дослід 1. Каталітичний вплив іонів міді і заліза на швидкість окислення йодоводневої кислоти персульфатом амонію

Реактиви та обладнання: Термостат на 25 град; десять плоскодонних колб на 300 мл; сім конічних колб на 250 мл; піпетка на 20 мл; годинник; розчини: 0,1 н. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 0,12 н. KI; 0,025 н. H_2SO_4 ; 0,0005 н. мідного купоросу (0,06 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); 0,00067 н. залізного купоросу (0,09 г/л $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); 0,01 н. тіосульфату натрію (1,69 г/л $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); крохмалю (свіжоприготовленого).

А. В термостат з температурою 25°C ставлять шість плоскодонних колб (на 300 мл), в які наливо: в першу – 250 мл води, в другу – 250 мл розчину персульфату амонію, в третю – 250 мл розчину йодиду калію, в четверту – 250 мл розчину сірчаної кислоти, в п'яту – 250 мл розчину мідного купоросу і в шосту – 250 мл розчину залізного купоросу вказаних вище концентрацій. Одночасно ставлять в сніг або в товчений лід сім конічних колб на 250 мл, в які наливають по 100 мл води.

Після того, як розчини в колбах приймуть температуру термостата (через 40 – 50 хв), з них беруть піпетками (не виймаючи колби з термостата) і переносять в суху чисту колбу на 300 мл послідовно 100 мл води, 50 мл розчину персульфату амонію, 50 мл розчину сірчаної кислоти і 50 мл розчину йодиду калія. Момент вливання розчину йодиду калія вважають початком досліду, по

годиннику відзначають час $t_0=0$. Суміш в колбі розмішують і ставлять її в термостат. Всі ці операції треба виконувати швидко.

Через 5, 10, 20, 30, 50 і 60 хв після початку досліду відбирають по 20 мл суміші, не виймаючи колби з термостата, вливають кожну пробу в конічну колбу з охолодженою водою, потім титрують розчином тіосульфату натрію у присутності розчину крохмалю. У момент відбору проби піпеткою відзначають час по годиннику.

Титрувати треба швидко. Записують кількість розчину тіосульфату натрію, витраченого на кожне титрування.

Б. Для отримання реакційної суміші в суху чисту колбу на 300 мл вводять по 50 мл води і розчинів мідного купоросу, сірчаної кислоти, персульфату амонію і йодиду калію. Потім проробляють те ж саме, що і в першому досліді.

Титрують через 3, 5, 10, 15, 20, 40, 60 хв, рахуючи від моменту надбавки розчину йодиду калію.

В. Експеримент виконується, як і в другому досліді, але замість 50 мл розчину мідного купоросу в суміш вводять 50 мл розчину залізного купоросу.

Г. Експеримент виконується, як і в першому досліді, але в суміш замість води вводиться по 50 мл розчинів мідного і залізного купоросу.

Титрують через 1, 2, 3, 5, 15 і 30 хв, рахуючи від моменту додавання розчину йодиду калію.

Форма запису результатів титрування

№ досліду	Кількість розчину, витраченого на титрування, мл										
	час, хв										
	1	2	3	5	10	15	20	30	40	50	60

Звіт про роботу. Результати титрування записують по вказаній формі і будують графік, наносячи по осі абсцис час, а по осі ординат – витрачена кількість розчину тіосульфату натрію.

Дослід 2. Вимірювання проміжку часу від початку реакції до появи забарвлення розчину

Реактиви та обладнання: вісім стаканів на 100 мл; чотири піпетки на 30 мл з поділками в 0,1 мл; скляні палички для помішування; розчини: 0,1 н. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 0,5 н. KI; 0,5 н. H_2SO_4 ; 0,005 н. мідного купоросу (0,6 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); 0,0067 н. залізного купоросу (0,9 г/л $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); 0,1 н. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; розчин крохмалю (свіжоприготовлений).

А. Вісім стаканів на 100 мл ставлять в два ряди на лист білого паперу. В стакани першого ряду наливають розчини сірчаної кислоти і персульфату амонію в кількостях, вказаних в 1-у ряді таблиці, а в стакани другого ряду – розчини йодиду калію, залізного і мідного купоросу, в кількостях, вказаних в 2-

у ряді таблиці:

1-й ряд	H ₂ SO ₄ — 10 мл	H ₂ SO ₄ — 10 мл	H ₂ SO ₄ — 10 мл	H ₂ SO ₄ — 10 мл
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ — 10 мл	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ — 10 мл	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ — 10 мл	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ — 10 мл
	Крохмаль— 1 мл	Крохмаль— 1 мл	Крохмаль — 1 мл	Крохмаль — 1 мл
2-й ряд	KI—5 мл	KI—5 мл	KI—5 мл	KI—5 мл
		FeSO ₄ — 5 мл	CuSO ₄ — 5 мл	CuSO ₄ — 5 мл FeSO ₄ — 5 мл
	Вода — 19 мл	Вода — 14 мл	Вода — 14 мл	Вода — 9 мл
Час появи забарвлення				

Швидко виливають розчин з першого стакана 2-го ряду в перший стакан 1-го ряду (час початку реакції), перемішуючи розчин скляною паличкою, відзначають час появи забарвлення. Те ж проробляють з другою, третьою, четвертою парами стаканів.

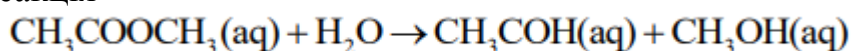
Б. В два стакани на 200 мл налити по 30 мл розчинів персульфату амонію, сірчаної кислоти і 1 мл розчину крохмалю. Одночасно в перший із стаканів прилити 5 мл KI і 2 краплі молібдата амонію, розчиненого в 5 мл дистильованої води.

Звернути увагу на швидкість появи забарвлення в першому і другому стаканах.

Звіт про роботу. Отримані дані записати в таблицю.

Завдання самостійної роботи

1. Хімічна реакція



каталізується іонами H⁺. Експериментально встановлено, що ефективна константа швидкості пов'язана з константою швидкості некаталітичного процесу співвідношенням: $k_{\text{ef}} = k(\text{C}_{\text{H}^+})^n$. Дослідні дані наступні:

$k_{\text{ef}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	0,108	0,585	1,000	2,682	3,469
$c_{\text{HCl}}, \text{моль/дм}^3$	0,1005	0,5024	0,8275	1,8000	2,4290

Визначте k і n для цієї каталітичної реакції.

2. Напишіть математичний вираз закону дії мас для складної реакції загального вигляду $aA + bB \rightarrow cC + dD$ і поясніть його.

3. Від яких факторів залежить швидкість хімічної реакції?

4. Як впливає на швидкість хімічної реакції одночасна присутність двох каталізаторів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10

Тема: Вивчення хімічної рівноваги гомогенної реакції.

Мета роботи. Вивчити вплив хімічної рівноваги гомогенної реакції.

Питання для підготовки:

1. Від чого залежить величина константи .
2. Вплив тиску на зміщення рівноваги
3. Вплив концентрації на зміщення рівноваги
4. Вплив температури на зміщення рівноваги
5. Принцип Ле-Шательє-Брауна
6. Як визначити напрямок зміщення рівноваги

Теоретична частина

Письмово дати визначення термінів, понять, законів:

- Хімічна рівновага .
- Принцип мінімуму вільної енергії.
- Термодинамічна рівновага .
- Оборотні реакції .
- Необоротні реакції.
- Динамічний стан хімічної рівноваги .
- Рухливість стану хімічної рівноваги .
- Константа хімічної рівноваги.
- Фізичний зміст константи рівноваги.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Константа рівноваги K_c реакції взаємодії азоту з киснем при певній температурі $5 \cdot 10^{-3}$. Визначте склад рівноважної реакційної суміші в об'ємних відсотках, отриманої із $0,25 \text{ м}^3$ азоту та $0,55 \text{ м}^3$ кисню.

Розв'язок. Запишемо рівняння реакції: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$. Допустимо, що в рівноважній суміші знаходиться:

$2x$ л NO, $(250 - x)$ л N_2 , $(550 - x)$ л O_2 .

Рівняння константи рівноваги для даної реакції буде мати вигляд:

$$K_c = \frac{c_{\text{NO}}^2}{c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{O}_2}} .$$

Підставляючи значення концентрацій у рівняння константи, отримаємо (об'єми газів пропорційні їх мольним кількостям):

$$5 \cdot 10^{-3} = \frac{4x^2}{(250-x)(550-x)}$$
$$3,995x^2 + 1,5x - 687,5 = 0$$

звідси $x = 12,93$ л.

Визначаємо склад рівноважної суміші:

$$V(\text{NO}) = 2 \cdot 12,93 = 25,86 \text{ (л)};$$
$$V(\text{N}_2) = 250 - 12,93 = 237,07 \text{ (л)};$$
$$V(\text{O}_2) = 550 - 12,93 = 537,07 \text{ (л)}.$$

$$\varphi(\text{NO}) = \frac{25,86}{800} \cdot 100\% = 3,2\%;$$

$$\varphi(\text{N}_2) = \frac{237,07}{800} \cdot 100\% = 29,6\%;$$

$$\varphi(\text{O}_2) = \frac{537,07}{800} \cdot 100\% = 67,1\%.$$

Задача 2. Для реакції $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} = 2\text{NH}_{3(g)}$ при 298 К $K_p = 6,0 \cdot 10^5$, а $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -46,1 \text{ кДж/моль}$. Розрахуйте значення константи рівноваги при 500 К.

Розв'язок. Скористаємося рівнянням:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

де K_1 та K_2 – константи рівноваги при температурах T_1 та T_2 відповідно; $\Delta_r H$ – ентальпії реакції;

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Знаходимо стандартну мольну ентальпії реакції

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(\text{NH}_3) = -92,2 \text{ кДж/моль}.$$

Підставляємо дані в рівняння:

$$\ln K_2 = \ln(6,0 \cdot 10^5) + \frac{-92200}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{500} \right) = -1,72.$$

$$K_2 = 0,18$$

Задача 3. Константа рівноваги реакції $\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$ при 500 К дорівнює $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3}$. Реакційна суміш, яка складається з 1 моль CO , 2 моль H_2 та 1 моль інертного газу (N_2) нагріта до 500 К при загальному тиску 100 атм. Розрахуйте склад рівноважної суміші.

Розв'язок. Будемо вважати, що прореагувало α моль CO . Тоді:

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$2\text{H}_{2(g)}$	=	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	
Початкові кількості	1		2		0	
Рівноважні кількості	1- α		2-2 α		α	
Всього в рівноважній суміші	(1- α)	+	(2-2 α)	+ α +	1 моль N_2	= 4-2 α
Рівноважна мольна частка	$\frac{1-\alpha}{4-2\alpha}$		$\frac{2-2\alpha}{4-2\alpha}$		$\frac{\alpha}{4-2\alpha}$	

Виражаємо рівноваги через рівноважні мольні частки:

$$K_p = \frac{\chi_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\chi_{\text{CO}} \cdot \chi_{\text{H}_2}^2};$$

$$K_p = K_c (RT)^{l-3} = K_q P^{l-3} = K_q P^2;$$

$$K_p = \frac{\alpha / (4-2\alpha)}{\frac{1-\alpha}{4-2\alpha} \cdot \left(\frac{2-2\alpha}{4-2\alpha}\right)^2} \cdot P^2 = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha)(2-2\alpha)^2} \cdot P^2$$

Таким чином: $6,09 \cdot 10^{-3} = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha)(2-2\alpha)^2} \cdot 100^2$.

Розв'язуємо це рівняння відносно α . одержимо $\alpha = 0,732$.
Знаходимо мольні частки речовин в рівноважній суміші:

$$\chi_{CO} = \frac{1-\alpha}{4-2\alpha} = \frac{1-0,732}{4-2 \cdot 0,732} = 0,106,$$

$$\chi_{H_2} = \frac{2-2\alpha}{4-2\alpha} = \frac{2-2 \cdot 0,732}{4-2 \cdot 0,732} = 0,212,$$

$$\chi_{CH_3OH} = \frac{\alpha}{4-2\alpha} = \frac{0,732}{4-2 \cdot 0,732} = 0,289,$$

$$\chi_{N_2} = \frac{1}{4-2\alpha} = \frac{1}{4-2 \cdot 0,732} = 0,394.$$

Задача 4. Константа рівноваги реакції $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$ дорівнює $K_p = 1,64 \cdot 10^{-4}$ при 400°C . Який загальний тиск необхідно прикласти до еквімолярної суміші N_2 та H_2 , щоб 10% N_2 перетворилась в NH_3 ? Гази вважати ідеальними.

Розв'язок. Вважаємо, що прореагувало α моль N_2 . Тоді:

	$N_{2(g)}$	+	$3H_{2(g)}$	=	$2NH_{3(g)}$
Початкові кількості	1		1		0
Рівноважні кількості	1- α		1-3 α		2 α
Всього в рівноважній суміші	1- α	+	1-3 α	+	2 α = 2-2 α (моль)
Рівноважна мольна частка	$\frac{1-\alpha}{2-2\alpha}$		$\frac{1-3\alpha}{2-2\alpha}$		$\frac{2\alpha}{2-2\alpha}$

Знаходимо

$$K_\chi = \frac{\chi_{NH_3}^2}{\chi_{N_2} \cdot \chi_{H_2}^3} = \frac{\left[\frac{\alpha}{(2-2\alpha)}\right]^2}{\frac{(1-\alpha)}{(2-2\alpha)} \cdot \left[\frac{(1-3\alpha)}{(2-2\alpha)}\right]^3} = \frac{4\alpha^2(2-2\alpha)^2}{(1-\alpha)(1-3\alpha)^3};$$

$$K_p = K_\chi P^{2-4} = \frac{4\alpha^2(2-2\alpha)^2}{(1-\alpha)(1-3\alpha)^3} \cdot P^{-2}$$

Підставляємо $\alpha = 0,1$ одержуємо кінцевий результат:

$$1,64 \cdot 10^{-4} \frac{4(0,1)^2 (1,8)^2}{0,9 \cdot (0,7)^3 P^2},$$

звідси $P = 51,2 \text{ атм}$.

Розрахункові задачі:

1. Карбон (II) оксид реагує з водяною парою. Визначити склад газової суміші в об'ємних частках після встановлення рівноваги, якщо на 1,0 об'єм CO витратили 1,5 об'єму водяної пари та 80 % карбон(II) оксиду перетворилося у карбон(IV) оксид.

2. Константа рівноваги реакції $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$ при 120°C $K_p = 13,35$. Яка концентрація SO_2Cl_2 в рівноважній суміші, якщо вихідні концентрації SO_2 та Cl_2 мають такі значення:

а) $C(\text{SO}_2) = C(\text{Cl}_2) = 1$ моль/л

б) $C(\text{SO}_2) = C(\text{Cl}_2) = 2$ кмоль/м³ ;

в) $C(\text{SO}_2) = 1$ моль/л; $C(\text{Cl}_2) = 2$ моль/л.

3. Суміш 10,0 моль етилового спирту та 0,91 моль ацетальдегіду займає при рівновазі та 298K об'єм 0,63 л, при цьому вступає в реакцію 90,72 % ацетальдегіду. Розрахувати K_p цієї реакції.

4. При 27°C і нормальному тиску ступінь дисоціації N_2O_4 на NO_2 дорівнює 20%. Визначте K_p .

5. Ступінь дисоціації водню при тиску 105 Па становить 7,83 %, а при тиску $1 \cdot 10^6 \text{ Па}$ – 2,48 %. Доведіть розрахунками, що константа рівноваги K_p не залежить від тиску.

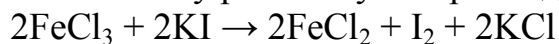
Практична частина

Хід роботи

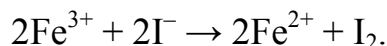
Дослід 1. Константа рівноваги гомогенної хімічної реакції

Реактиви та обладнання: розчин FeCl_3 0,03 М; розчин KI 0,03 М; розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,02 Н; установка для титрування; конічні колби на 100 мл – 9 шт; конічні колби на 200 мл – 6 шт; піпетки на 20 мл – 2 шт; термостат; розчин крохмалю; ванна з льодом.

У даній роботі вивчають хімічну рівновагу на прикладі реакції:



або в йонному вигляді:



Константу йонної рівноваги в даному випадку можна представити наступним виразом:

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^2} \quad (10.1)$$

Послідовність виконання роботи. Беруть шість сухих колб з притертими корками ємністю 200 см³. Пронумерувавши колби, наливають кількості розчинів точної концентрації показані в табл. 10.1.

Вміст колб № 1-6

	1	2	3	4	5	6
0,03 М FeCl ₃ , см ³	50	-	50	-	50	-
0,03 М KI, см ³	-	50	-	50	-	50

Дослід проводять при різних температурах: кімнатній (17–20 °С), 40 та 60 °С (водяний термостат). Попередньо 30 хв колби витримують при заданих температурах: 1–2 при кімнатній, 3 – 4 при 40 °С, 5 – 6 при 60 °С. Паралельно готують конічні колби ємністю 100 см³ для аналізу відібраних проб (для титрування). Для цього в кожену колбу наливають 35–50 см³ дистильованої води і ставлять для охолодження у ванну з льодом.

Після термостатування колб 1-6 впродовж 30 хв зливають вміст колб 1 і 2, 3 і 4, 5 і 6. Колби із реакційною сумішшю щільно закривають пробками та витримують за тих же температур.

Неменше ніж через 2 год після зливання з кожної колби, не виймаючи її із термостату, відбирають піпеткою 20 см³ розчину і зливають в охолоджену колбу для титрування. Йод, що виділився, відтитровують 0,02 Н розчином натрій тіосульфату до блідо-рожевого забарвлення. Потім додають декілька краплин розчину крохмалю та титрують до зникнення забарвлення. Світлосине забарвлення, яке з'являється через деякий час після титрування не враховують. Однаковий об'єм розчину титранту, витрачений на титрування йоду в двох послідовних пробах із однієї колби, вказує на досягнення рівноваги. Рівноважну концентрацію йоду розраховують за формулою:

$$[I_2] = \frac{N_1 V_1}{2 V_2}, \quad (10.2)$$

де N_1 – нормальність розчину натрій тіосульфату; V_1 – об'єм розчину натрій тіосульфату, затрачений на титрування; V_2 – об'єм відібраної проби (20мл). Згідно з рівнянням реакції, рівноважна концентрація іонів Феруму (II) ($[Fe^{2+}]$) рівна подвоєній рівноважній концентрації йоду:

$$[Fe^{2+}] = 2 [I_2] \quad (10.3)$$

Концентрація $[Fe^{3+}]$ рівна:

$$[Fe^{3+}] = C'_0(FeCl_3) - [Fe^{2+}]$$

або

$$[Fe^{3+}] = C'_0(FeCl_3) - 2 [I_2], \quad (10.4)$$

де $C'_0(FeCl_3)$ – концентрація FeCl₃ до початку реакції (після зливання розчинів FeCl₃ та KI). Величину $C'_0(FeCl_3)$ обчислюють із концентрації вихідного розчину ($C_0(FeCl_3) = 0,03$ М), враховуючи розбавлення при змішуванні розчинів FeCl₃ та KI:

$$C'_0(FeCl_3) = C_0 \frac{a}{a+b}, \quad (10.5)$$

де a і b – об'єми розчинів FeCl_3 та KI , відповідно взятих для проведення реакції ($a = b = 50$ мл). Концентрацію $[\text{I}^-]$ обчислюють за рівнянням:

$$[\text{I}^-] = C'_0(\text{KI}) - 2[\text{I}_2]. \quad (10.6)$$

Як і в попередньому випадку:

$$C'_0(\text{KI}) = C_0(\text{KI}) \frac{b}{a+b}, \quad (10.7)$$

де $C'_0(\text{KI})$ – концентрація KI до початку реакції (після зливання розчинів FeCl_3 та KI); $C_0(\text{KI})$ – вихідна концентрація KI (0,03 М). Розрахунок константи рівноваги (K_c) при заданій температурі проводять за формулою (10.1). Результати досліджень та розрахунків записують у таблицю 10.2.

Таблиця 10.2

Результати дослідження хімічної рівноваги $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ при різних температурах

T, K	$[\text{Fe}^{3+}]$, моль/дм ³	$[\text{Fe}^{2+}]$, моль/дм ³	$[\text{I}^-]$, моль/дм ³	$[\text{I}_2]$, моль/дм ³	K_c , дм ³ /моль	$1/T, \text{K}^{-1}$	$\ln K_c$
293							
313							
333							

Завдання самостійної роботи

1. Суміші азоту та водню об'ємом 6 л, в якій водню у 2 рази менше ніж азоту, пропустили над каталізатором при 450°C та 300 атм. На нейтралізацію утвореного водного розчину амоніаку було витрачено 400 мл розчину сульфатної кислоти з концентрацією 3 моль/л. Обчислити K_p реакції синтезу амоніаку.

2. Процес добування хлору окисненням хлороводню описується рівнянням: $4\text{HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$. При змішуванні двох моль хлороводню з 0,960 моль кисню утворюється 0,804 моль хлору. Обчислити K_p при $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па та температурі 659 К.

3. Процес відбувається в умовах сталості температури і тиску. Який термодинамічний потенціал слід вибрати як критерій перебігу самодовільного процесу в цих умовах?

4. В якому з процесів: ізотермічному, адіабатному, ізохорному, ізобарному – при оборотному їх перебігу не відбувається зміни ентропії системи?

5. Розрахуйте загальний тиск, який необхідно застосувати до суміші 3 частин H_2 і 1 частини N_2 , щоб одержати рівноважну суміш, яка містить 10% NH_3 по об'єму при 400°C . Константа рівноваги для реакції $\text{N}_2^{(г)} + 3\text{H}_2^{(г)} = 2\text{NH}_3^{(г)}$

при 400°C дорівнює $1,60 \times 10^{-4}$.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 11

Тема: Побудова діаграми взаємної розчинності двох рідин.

Мета роботи. Визначити температуру зникнення і появи гетерогенності в системі фенол – вода при різному процентному складі компонентів. Навчитися будувати графік склад – властивість та користуватися ним.

Питання для підготовки:

1. Характеристика розчинів за різними ознаками.
2. Концентрація. Способи вираження концентрації розчинів.
3. Розчинність. Енергетичні ефекти процесів розчинення речовин.
4. Залежність розчинності речовин від температури та тиску.
5. Закон розподілу.
6. Розчини рідина – газ.
7. Залежність розчинення газів від тиску, природи газу, природи розчинника та температури.
8. Екстракція. Перегонка з водяним паром.
9. Розчинність твердих речовин в рідинах.
10. Температура замерзання і кипіння розбавлених розчинів.
11. Кріоскопія та ебуліоскопія.

Теоретична частина

Письмово дати визначення термінів, понять, законів:

- Розчин .
- Розчинники .
- Розчинена речовина.
- Перенасичений розчин.
- Насичений розчин.
- Електроліти.
- Закони Рауля та Вант-Гоффа для розчинів електролітів.
- Закони Коновалова.
- Кріоскопія.
- Ебуліоскопія.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Розрахуйте розчинність вісмуту в кадмії при 150 і 200°C. Ентальпія плавлення Вісмуту при температурі плавлення (273°C) дорівнює 10,5 кДж/моль. Вважати розчин ідеальним, а ентальпія плавлення не залежить від температури.

Розв'язок. Скористаємося рівнянням Шредера

$$\ln X = \frac{\Delta H_{пл}}{R} \left(\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\text{Для } 150^\circ\text{C} \quad \ln X = \frac{10500}{8,314} \left(\frac{1}{546} - \frac{1}{423} \right); X = 0,0510$$

$$\text{Для } 200^\circ\text{C} \quad \ln X = \frac{10500}{8,314} \left(\frac{1}{546} - \frac{1}{473} \right); X = 0,7$$

Задача 2. Зниження температури замерзання бензолу при розчиненні в ньому камфори дорівнює $0,626^{\circ}\text{C}$. Температура замерзання бензолу $5,5^{\circ}\text{C}$, а ентальпія плавлення його 126 Дж/г . Визначте відносне зниження тиску пари розчину в відсотках.

Розв'язок. Знаходимо моляльну концентрацію розчину:

$$\Delta t = K \cdot b,$$

де Δt – зниження температури замерзання розчину в порівнянні з чистим розчинником; K – криоскопічна постійна; b – моляльну концентрація розчину.

$$b = \frac{\Delta t}{K}$$

Криоскопічну сталу K знаходимо за рівнянням Вант-Гоффа:

$$K = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{ф.п.}}$$

$$K = \frac{8,314 \cdot (273 + 5,5)^2}{126 \cdot 10^3} = 5,12 \text{ К} \cdot \text{кг} / \text{моль}$$

підставимо одержану величину в попереднє рівняння:

$$b = \frac{0,626}{5,12} = 0,1223 \text{ моль/кг}$$

Відносне зниження тиску пари над розчином знаходимо за рівнянням Рауля:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{\nu_2}{\nu_2 + \nu_1}$$

де ΔP – відносне зниження тиску пари над розчином; P_0 – тиск пари над чистим розчинником; ν_2 та ν_1 – кількість молів розчиненої речовини та розчинника відповідно.

$\nu_2 = 0,1223$ моль; $\nu_1 = 1000/78 = 12,82$ моль, де 78 – зниження молярної маси бензолу, P_0 приймаємо за 100%.

$$\Delta P = \frac{P_0 \cdot \nu_2}{\nu_2 + \nu_1} = \frac{100\% \cdot 0,1223}{0,1223 + 12,82} = 0,945\%$$

Задача 3. Температура кипіння оцтової кислоти 118°C , а розчину, який містить 1,246г антрацену в 100г кислоти $118,218^{\circ}\text{C}$. Молярна ентальпія випаровування оцтової кислоти при температурі кипіння $24,354 \text{ кДж/моль}$. Обчисліть відносну молекулярну масу антрацену.

Розв'язок. Відносну молярну масу розчиненої речовини визначаємо за формулою ебуліоскопії:

$$\Delta t_K = \frac{E \cdot m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot M_2},$$

де Δt – підвищення температури кипіння, розчинів; E – ебуліоскопічна стала; m_2 та m_1 – маси розчиненої речовини та розчинника відповідно; M_2 – молекулярна маса розчиненої речовини.

З цієї формули знаходимо відносну молекулярну масу:

$$M_2 = \frac{E \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta t_K \cdot m_1};$$

Ебуліоскопічну сталу розраховуємо за рівнянням Вант-Гоффа:

$$K = \frac{RT_0^2 \cdot M_1}{\Delta H_{ф.н.}},$$

де R – газова стала (8,314 Дж/моль·К); T_0 – температура кипіння розчинника; $\Delta H_{ф.н.}$ — ентальпія випаровування; M_1 — відносна молярна маса розчинника.

$$E = \frac{8,314 \cdot (273 + 118)^2 \cdot 60}{24354 \cdot 10^3} = 3,13 \text{ (К} \cdot \text{кг/моль)}$$

Підставимо дані в попереднє рівняння:

$$M_2 = \frac{3,13 \cdot 1,246 \cdot 1000}{(118,218 - 118) \cdot 100} = 178,8 \text{ (г / моль)}.$$

Задача 4. Розрахуйте склад розчину бензол–толуол, який при нормальному тиску кипить при температурі 100°C, а також пари, що утворюється. Розчин вважати ідеальним. Тиск пари чистих бензолу і толуолу при 100°C дорівнює 1350 Торр і 556 Торр відповідно. 1 Торр = 1 мм ртутного стовпчика.

Розв'язок. Мольну частку бензолу в розчині знаходимо за законом Рауля:

$$P_{\text{заг}} = P_1 + P_2 = P_1^0 \chi_1 + P_2^0 \chi_2 = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) \chi_1,$$

де $P_{\text{заг}}$ – загальний тиск пари над розчином; P_1 і P_2 – парціальні тиски компонентів над розчином; P_1^0 і P_2^0 – парціальні тиски чистих компонентів; χ_1 і χ_2 – мольні частки компонентів.

$$760 = 556 + (1350 - 556) \chi_1,$$

звідси $\chi_1 = 0,257$.

Мольна частка толуолу в розчині дорівнює $\chi_2 = 1 - \chi_1 = 1 - 0,257 = 0,743$

Мольна частка бензолу в парах розраховується за такою формулою:

$$\chi_1 = \frac{P_1}{P_{\text{заг}}} = \frac{P_1^0 \chi_1}{P_{\text{заг}}} = \frac{1350 \cdot 0,257}{760} = 0,456$$

Відповідно, мольна частка толуолу в парах дорівнює $\chi_2 = 1 - \chi_1 = 1 - 0,456 = 0,544$.

Задача 5. Визначте температуру замерзання хлориду натрію масовою часткою 1,5 %, якщо уявна ступінь дисоціації NaCl в цьому розчині дорівнює 84,5 %. Кріоскопічна стала води 1,86.

Розв'язок. Знаходимо зниження температури за відомою формулою:

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{i \cdot m_2 \cdot R \cdot 1000}{m_1 \cdot M_2},$$

де i – ізотонічний коефіцієнт; m_2 і m_1 – маси розчиненої речовини і розчинника відповідно; M_2 – відносна молярна маса розчиненої речовини; K – кріоскопічна стала.

За умовою розчин NaCl масової частки 1,5%, це означає що в 100 г розчину міститься 1,5 г розчиненої речовини. Звідси $m_2 = 1,5$ г, $m_1 = 100 - 1,5 = 98,5$ (г). Ізотонічний коефіцієнт знаходимо за формулою

$$i = 1 + \alpha(K - 1),$$

де α – уявна ступінь дисоціації електроліта; K – число іонів на які дисоціює електроліт.

$$\begin{aligned} \text{NaCl} &\rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^- & K=2 \\ i &= 1 + 0,845(2 - 1) = 1,845 \\ \Delta t_3 &= \frac{1,86 \cdot 1,845 \cdot 1,5 \cdot 1000}{98,5 \cdot 58,5} = 0,8933 \end{aligned}$$

Температуру замерзання розчину розраховуємо за формулою $t_3 = t_0 - \Delta t_3$, де t_0 – температура замерзання чистого розчинника; t_3 – температура замерзання розчину.

$$t_3 = 0 - 0,8933 = -0,8933^\circ\text{C}.$$

Задача 7. Розчин, що містить в 100 мл барій нітрату масою 11,07 г ізотонічний з розчином глюкози молярної концентрації 0,912 моль/л. Визначте уявну ступінь дисоціації $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в цьому розчині.

Розв'язок. Рівняння Вант-Гоффа для визначення осмотичного тиску різне для електролітів та неелектролітів.

Для електролітів $P_{осм} = iCRT$;

для неелектролітів $P_{осм} = CRT$,

де i – ізотонічний коефіцієнт; C – молярна концентрація; R – газова стала; T – абсолютна температура.

Оскільки розчини ізотонічні, то

$$iC'RT = C''RT,$$

Де C' – молярна концентрація електроліта; C'' – молярна концентрація неелектроліта.

R і T скорочуємо, і залишається

$$iC' = C''$$

Звідси

$$i = \frac{C''}{C'}$$

За даними знаходимо молярну концентрацію $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$:

$$C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = m_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} : M_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} : V_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 11,07 : 261 : 0,1 = 0,424 \text{ (моль/л)}$$

$$i = \frac{0,912}{0,424} = 2,15.$$

Уявну ступінь дисоціації $\alpha_{уяв}$ визначаємо за формулою:

$$\alpha = \frac{i - 1}{K - 1},$$

де K – кількість іонів на які дисоціюють електроліти:



$$\alpha = \frac{2,15-1}{3-1} = 0,575 \text{ або } 57,5\%.$$

Розрахункові задачі:

1. Температура плавлення нафталіну $80,1^\circ\text{C}$. Вона знизилася на $0,832^\circ\text{C}$ при розчиненні сірки масою $3,122 \text{ г}$ в нафталіні масою 100 г . Ентальпія фазового переходу нафталіну дорівнює $149,5 \text{ Дж/г}$. Знайдіть молекулярну формулу сірки в нафталіновому розчині.

2. Температура замерзання водного розчину гліцерину дорівнює $-0,5^\circ\text{C}$. Тиск пари над чистою водою при цій температурі $5,89 \text{ гПа}$. Кріоскопічна стала води $1,86$. визначте тиск пари над розчином.

3. Визначте температуру замерзання водного розчину глюкози, якщо тиск пар його дорівнює $98,5\%$ тиску пари води при цій же температурі. Кріоскопічна стала води $1,86$.

4. Визначте температуру кипіння розчину, що містить $0,006 \text{ моль}$ камфори в ацетоні масою 20 г . Температура кипіння ацетону дорівнює $56,3^\circ\text{C}$, а ентальпія випаровування при цій температурі $540,0 \text{ Дж/г}$.

5. Тиск пари водного розчину глюкози при 100°C дорівнює $100,9 \text{ кПа}$. Ебуліоскопічна стала води $0,512$. Обчисліть температуру кипіння розчину.

6. Знайдіть молярну концентрацію розчину сечовини, який ізотонічний з розчином барій хлориду молярної концентрації $0,01 \text{ моль/л}$ при 20°C . Уявна ступінь дисоціації солі дорівнює 87% .

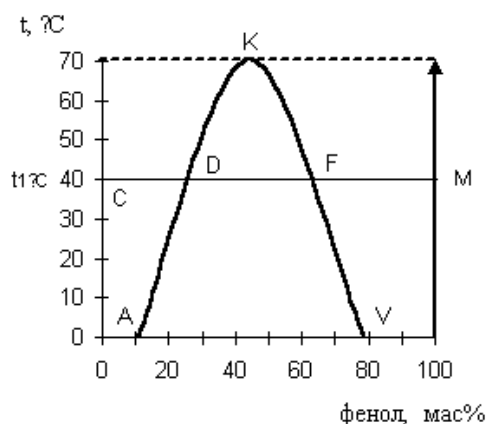
Практична частина.

Хід роботи

Дослід 1. Побудова діаграми взаємної розчинності двох рідин.

Реактиви та обладнання: Фенол, вода, технохімічні терези, різноважки, шпателі, мензурки, піпетки на 10 мл , штативи з пробірками і корковими пробками, термометр на 100°C , пригнаний в корковій пробці до пробірки, азбестові сітки, триніжки, водяні бані, держачи до пробірок, стакани на $0,5 \text{ л}$, міліметровий папір $3 \times 4 \text{ см}$, олівець по склу.

Опорні знання. При змішуванні двох рідин можуть спостерігатися такі явища: необмежена розчинність (етанол – вода), практично повна взаємна нерозчинність (бензол – вода), та обмежена розчинність (фенол – вода). В цьому випадку при змішуванні рідин утворюються два шари: нижній розчин води в фенолі і верхній розчин – фенол у воді. Взаємна розчинність двох рідин при обмеженій розчинності при $p = \text{const}$



залежить лише від температури. Ця залежність для випадку зростання розчинності з ростом температури характеризується слідуючою діаграмою:

Поза кривою AKV знаходиться гомогенна область, в середині кривої – гетерогенна. Крива AK характеризує розчинність фенолу у

воді, VK – розчинність води у фенолі. Точка K , в якій склад обох насичених розчинів стає однаковим, називається критичною.

Для даної температури точка D визначає склад водного шару, а точка F – склад фенольного шару для любого складу вздовж AV .

Завдання: Визначити взаємну розчинність двох рідин по температурі просвітління і помутніння для суміші фенол – вода різного складу (метод Алексєєва); Побудувати діаграму температура розшарування – склад цієї системи і визначити критичну температуру.

Хід роботи

Для проведення беруть пронумеровані ампули з відомим складом компонентів:

№ ампули	0	1	2	3	4	5	6	7
Фенол % ваг.	5	10	15	20	35	55	65	70
Вода % ваг.	95	90	85	80	65	45	35	30

Поступово нагрівають водяну баню разом з ампулами. Температуру контролюють по термометру, що знаходиться у водяній бані, при безперервному перемішуванні відмічають температуру, при якій мутна суміш стає прозорою. Потім охолоджують рідину і відмічають появу помутніння. Спробу повторюють декілька разів і знаходять середнє значення температури. Те саме роблять з іншими сумішами.

Різниця між температурами просвітління і помутніння не повинна перевищувати 1°C . знайдені таким шляхом температури будуть температурами, при яких обидва компоненти розчиняються один в одному у тій пропорції, в якій вони містяться в даній ампулі. Дані заносять в таблицю по такій формі:

№ пробірки	% вміст		Температура		Середнє значення
	води	фенолу	помутніння	просвітління	

На основі одержаних даних будують діаграму.

Завдання самостійної роботи

1. При 40°C коефіцієнт розчинності KClO_3 дорівнює 14. Обчисліть масову частку KClO_3 у розчині, насиченому при цій температурі.
2. Розчин, що містить в 300 мл калій нітрату масою 21,03 г ізотонічний з розчином глюкози молярної концентрації 0,921 моль/л. Визначте уявну ступінь дисоціації KNO_3 в цьому розчині.
3. Визначте температуру замерзання хлориду калію масовою часткою 2,5 %, якщо уявна ступінь дисоціації KCl в цьому розчині дорівнює 94,5 %. Кріоскопічна стала води 1,86.
4. Температура кипіння пропанової кислоти 120°C , а розчину, який містить 2,423г антрацену в 100г кислоти $115,221^{\circ}\text{C}$. Мольна ентальпія випаровування пропанової кислоти при температурі кипіння 34,354 кДж/моль. Обчисліть відносну молекулярну масу антрацену.
5. При якій температурі замерзне розчин, в 50г якого міститься 3,35 г кальцій нітрату? Уявна ступінь дисоціації солі дорівнює 69,5%. Ентальпія плавлення льоду 6,007 кДж/моль.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 12

Тема: Розчини.

Мета роботи. Вивчення властивостей розчинів.

Питання для підготовки:

1. Розчинність. Енергетичні ефекти процесів розчинення речовин.
2. Залежність розчинності речовин від температури та тиску.
3. Закон розподілу.
4. Закон Генрі та його наслідок.
5. Фазові рівноваги.
6. Ідеальні та реальні розчини.
7. Колігативні властивості розчинів.
8. Осмос. Осмотичний тиск. Закон осмотичного тиску.
9. Визначення молекулярної маси розчиненої речовини за колігативними властивостями розчину.

Теоретична частина

Задача 1. Осмотичний тиск водного розчину гемоглобіну, що містить 32 г/л при 17°C дорівнює 43,84 гПа. Знайти відносну молекулярну масу гемоглобіну.

Розв'язок. Скористаємося рівнянням Вант-Гоффа:

$$P_{осм} = CRT = \frac{\nu}{V} RT = \frac{mRT}{VM}; \quad M = \frac{mRT}{P_{осм} \cdot V},$$

де $P_{осм}$ – осмотичний тиск, Па; R – газова стала, (8,314 Дж/моль·К); T – абсолютна температура, К; m – маса розчиненої речовини.

Перетворимо значення г/л в кг/м³ як вимагає система СІ:

$$M = \frac{32 \cdot 8,314 \cdot 290}{4384 \cdot 1} = 17,6 (\text{кг} / \text{моль}) \text{ або } 17600 \text{ г/моль.}$$

Задача 2 . Розрахувати масову частку кристалізаційної води в мідному купоросі.

Розв'язок. Мідний купорос – це кристалогідрат складу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Молярні маси кристалогідрату і солі відповідно складають:

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ г/моль}, \quad M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ г/моль.}$$

Масова частка ω – це відношення маси складової частини речовини до всієї маси. Для випадку, що розглядається, масову частку кристалізаційної води розрахуємо за формулою:

$$\omega = \frac{5 \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{5 \cdot 18}{250} = 0,36 \quad (\text{або } 36\%)$$

Отже, масова частка кристалізаційної води в кристалогідраті мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ дорівнює:

$$\omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{крисст}} = 36\%.$$

Задача 3. Чому дорівнює молярна концентрація розчину сульфатної кислоти з масовою часткою речовини 98 % і густиною розчину 1,84 г/мл?

Розв'язок. Розрахуємо масу 1 л (або 1000 мл) розчину:

$$m_{\text{розч}} = \rho \cdot V = 1,84 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 1840 \text{ г.}$$

Перетворимо вихідну формулу:

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} \cdot 100\%.$$

і знайдемо масу розчиненої речовини

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \omega \cdot m_{\text{розч}} / 100 \% = 98\% \cdot 1840 \text{ г} / 100 \% = 1803,2 \text{ г.}$$

Тоді згідно з формулою (10.3) молярна концентрація становить:

$$C_M = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V = 1803,2 \text{ г} / 98 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л} = 18,4 \text{ моль/л.}$$

Задача 4. Внаслідок змішування 20 % розчину ($\rho_1 = 1,12 \text{ г/мл}$) нітратної кислоти з 30 % розчином ($\rho_2 = 1,20 \text{ г/мл}$) цієї ж кислоти одержали 200 мл 24 % розчину HNO_3 , густина якого $\rho_3 = 1,15 \text{ г/мл}$. Розрахувати такі параметри: **а)** об'єми вихідних розчинів V_1 і V_2 ; **б)** молярну концентрацію C_M одержаного розчину.

Розв'язок. Всі величини, що стосуються першого і другого розчинів нітратної кислоти вже позначені індексами 1 і 2 відповідно, а характеристики третього розчину, одержаного при змішуванні двох початкових, будемо позначати індексом 3.

а) Знайдемо масу одержаного розчину $m_{\text{р-нуз}}$ і масу речовини HNO_3 ($m_{\text{реч3}}$) в ньому:

$$m_{\text{розч3}} = \rho_3 \cdot V_{\text{розч.3}} = 1,15 \text{ г/мл} \cdot 200 \text{ мл} = 230 \text{ г};$$

$$m_{\text{реч.3}} = \omega_3 \cdot m_{\text{розч.3}} = 0,24 \cdot 230 = 55,2 \text{ г.}$$

Для подальших розрахунків позначимо: $V_{\text{р-ну1}} = x$ і $V_{\text{р-ну2}} = y$. Тоді маси вихідних розчинів складатимуть:

$$m_{\text{розч.1}} = \rho_1 \cdot V_1 = 1,12x,$$

$$m_{\text{розч.2}} = \rho_2 \cdot V_2 = 1,20y.$$

Маси речовини HNO_3 в цих розчинах дорівнюватимуть:

$$m_{\text{реч.1}} = \omega_1 \cdot m_{\text{розч.1}} = 0,20 \cdot 1,12x = 0,224x,$$

$$m_{\text{реч.2}} = \omega_2 \cdot m_{\text{розч.2}} = 0,30 \cdot 1,20y = 0,360y.$$

Приймаючи до уваги, що маса речовини HNO_3 у третьому кінцевому розчині складається з мас HNO_3 вихідних розчинів

$$m_{\text{реч.3}} = m_{\text{реч.1}} + m_{\text{реч.2}} = 0,224x + 0,360y = 55,2, \text{ а маса}$$

самого одержаного розчину – із мас вихідних розчинів

$$m_{\text{розч.3}} = m_{\text{розч.1}} + m_{\text{розч.2}} = 1,12x + 1,20y = 230, \text{ маємо систему}$$

рівнянь:

$$\begin{cases} 0,224x + 0,360y = 55,2 \\ 1,12x + 1,20y = 230 \end{cases}$$

Розв'язуючи систему, одержуємо невідомі величини: $x = 123$, $y = 77$.
Тобто шукані об'єми розчинів:

$V_{\text{розч.1}} = 123 \text{ мл};$

$V_{\text{розч.2}} = 77 \text{ мл}.$

б) Молярна концентрація визначається відношенням кількості розчиненої речовини до об'єму розчину (виміряного у літрах: $V_{\text{розч.3}} = 200 \text{ мл} = 0,2 \text{ л}$):

$$C_{M3} = \frac{V_{\text{реч.3}}}{V_{\text{розч.3}}} = \frac{m_{\text{реч.3}}}{M(\text{HNO}_3) \cdot V_{\text{розч.3}}} = \frac{55,2 \text{ г}}{63 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л}} = 4,38 \text{ моль/л}$$

Молярна концентрація третього розчину HNO_3 , одержаного при змішуванні двох початкових, дорівнює: $C_M = 4,38M$.

Розв'язати задачі

1. Обчисліть масу натрій сульфату, яка необхідна для приготування 2,5 л розчину з масовою часткою 8% та густиною 1,075 г/мл.

6. В результаті розчинення у 400 г води деякої кількості мідного купоросу отримано розчин з масовою часткою 5%. Обчислити масу використаного кристалогідрату та масу отриманого розчину. Відповідь: $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 34 \text{ г}$, $m_{\text{розчину}} = 434 \text{ г}$

2. У 500 г води при нагріванні розчинено 300 г NH_4Cl . Яка маса NH_4Cl виділиться з розчину при його охолодженні до 50°C , якщо розчинність NH_4Cl при цій температурі дорівнює 50 г на 100 г води?

3. Визначити осмотичний тиск при 7°C для розчину, у 200 мл якого міститься 11,4 г цукру $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

4. Визначити молекулярну масу аніліну, якщо його розчин з концентрацією 1% і густиною 1 г/мл при 0°C має осмотичний тиск 244 кПа.

5. Розрахувати маси солі і води, що потрібні для приготування 70 г розчину, в якому $\omega(\text{NaCl}) = 0,10$.

Практична частина

Хід роботи

Дослід 1. Приготування 2 н розчину сульфатної кислоти

Налити сульфатну кислоту в мірний циліндр і визначити її густину ареометром. За таблицею знайти відповідне значення процентної концентрації. Розрахувати, який об'єм цієї кислоти необхідно взяти, щоб приготувати 100 мл розчину сульфатної кислоти заданої концентрації. У мірну колбу місткістю 100 мл приблизно на $1/4$ її об'єму налити дистильованої води. Відміряти розрахований об'єм кислоти і обережно перелити в колбу всю кислоту з піпетки. Дочекатися охолодження колби до кімнатної температури. Далі, додаючи воду, довести рівень рідини в колбі до мітки. Закрити колбу, перемішати кілька разів одержаний розчин, перевертаючи колбу догори дном. Відлити частину розчину в циліндр, виміряти ареометром його густину і за таблицею знайти концентрацію, переконавшись у правильності своєї роботи.

Дослід № 2. Приготування 5%-ного розчину NaOH

Приготувати 100 мл 5%-ного розчину NaOH , використовуючи 10%-ний та 2%-ний розчини NaOH . Відміряти визначені об'єми вихідних розчинів, злити

в колбу на 100 мл, закрити і добре перемішати розчин, перевертаючи колбу догори дном. Відлити частину розчину в циліндр, виміряти ареометром його густину і за таблицею знайти процентну концентрацію, переконавшись у правильності своєї роботи.

Дослід № 3. Підвищення температури кипіння розчину

Налити в колбу В'юрца 50 мл води, закрити її гумовим корком з термометром і закріпити в затискачі штатива над азбестовою сіткою. Нагріти колбу до кипіння води і відрегулювати полум'я газового пальника так, щоб з бічної трубки колби рівномірно виділялася пара води. Зафіксувати температуру кипіння води. Додати в колбу 12,5 г цукру і знову нагріти до кипіння. Зафіксувати температуру кипіння розчину. Додати до розчину ще 12,5 г цукру і знову зафіксувати температуру кипіння розчину. Який висновок можна зробити на основі проведеного досліду? Порахувати температуру кипіння розчину за законом Рауля та визначити похибку експерименту.

Завдання самостійної роботи

1. Розрахуйте масу хлориду натрію, яку необхідно додати до 200 г розчину з масовою часткою хлориду натрію 5 %, щоб масова частка солі стала 10 %.
2. Для кожного з названих нижче розчинів:
 - а) 3,6 г хлориду натрію розчинено в 340 г води;
 - б) 4,45 г броміду калію розчинено в 564 г етанолу;
 - в) 35,2 г етиленгліколю ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) розчинено в 65 г води;
 - г) 2,4 г хлориду натрію та 3,6 г броміду калію розчинено в 82 г води;
 - д) 12 г ацетону ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) розчинено в 75 г води;
 - є) 16,8 г ацетону та 1,65 г нітрату алюмінію розчинено в 142 г води;розрахуйте масову частку кожної розчиненої речовини, молярну частку кожного компонента, молярність.
3. Молярна частка гідроксиду натрію у водному розчині становить 0,25, густина розчину $1,49 \text{ г/см}^3$. Розрахуйте масову частку гідроксиду натрію, його молярну та молярну концентрації.
5. Молярна концентрація хлороводню у хлоридній (соляній) кислоті дорівнює 4 моль/л. Густина цього розчину $1,19 \text{ г/см}^3$. Розрахуйте масову та молярну частки, а також молярну концентрацію HCl у цьому розчині.
5. У трьох склянках міститься по 100 мл 0,1 М розчину Na_2SO_4 з густиною 1,012 г/мл. До однієї з них додали 60 мл води, до іншої – 10 г сухого Na_2SO_4 , а з третьої випарили 20 г води. Як змінилася масова частка у кожному випадку?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №13.

Тема: Вимірювання адсорбції оцтової кислоти на поверхні активованого вугілля

Мета роботи. Вивчати адсорбцію на межі рідкої і твердої фаз; побудувати ізотерму адсорбції; знайти значення a і n в рівнянні Фрейндліха.

Питання для підготовки:

1. Адсорбція на межі рідина–газ (пар). Рівняння Гіббса, дайте пояснення величин, які в нього входять.
2. Ізотерма адсорбції Ленгмюра. Запишіть математичний вираз та дайте його пояснення.
3. В чому полягає суть графічного визначення констант в рівнянні Фрейндліха і рівнянні Ленгмюра?
4. Що таке обмінна адсорбція? Її види. Застосування. Які речовини називаються поверхнево-активними? Їх класифікація. Приклади.

Теоретична частина

Письмово дати визначення термінів, понять, законів:

- Сорбція .
- Абсорбція.
- Десорбція.
- Поверхнево-активні речовини.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Оцтову кислоту адсорбували з водного розчину 1 кг активованого вугілля при 298 К. Після встановлення рівноваги одержали такі дані: початкова концентрація 0,485; 0,655; 0,86; 1,236; 2,511 CH_3COOH , моль/л; рівноважна концентрація 0,018; 0,031; 0,062; 0,126; 0,471 CH_3COOH , моль/л. Визначити константи a та $1/n$ графічним методом.

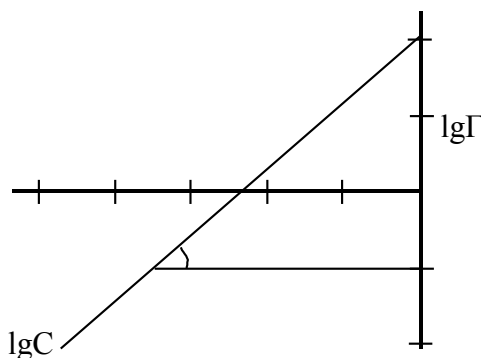
Розв'язок. Так як маса адсорбента дорівнює 1 кг то адсорбцію визначаємо за різницею між початковою і рівноважними концентраціями:

$$\Gamma\left(\frac{x}{m}\right), \text{ моль/кг } 0,467 \quad 0,624 \quad 0,801 \quad 1,00 \quad 2,04$$

Знаходимо логарифми рівноважних концентрацій і відповідних величин адсорбції:

$$\lg \Gamma\left(\frac{x}{m}\right) - 0,3307 \quad -0,2048 \quad -0,0964 \quad -0,0453 \quad +0,3096$$

$$\lg C - 1,7447 \quad -1,5086 \quad -1,2078 \quad -0,8996 \quad -0,3270$$



Будуємо графік в координатах $\lg \Gamma - \lg C$. За графіком знаходимо $\lg a = 0,4$, звідки $a = 2,51$.

$$1/n = \operatorname{tg} \varphi = \frac{BC}{AC} = \frac{0,6}{1,4} = 0,429.$$

Задача 2. Обчисліть величину адсорбції нітрогену слюдою при температурі 90К в $\text{м}^3/\text{кг}$ (зведених до температури 20°C і тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па), якщо тиск нітрогену дорівнює 3173 Па, $\Gamma_\infty = 0,0385 \text{ м}^3/\text{кг}$, $b = 847$.

Розв'язок. Для розв'язування даної задачі використаємо рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{P}{P + b},$$

де Γ – кількість адсорбованої речовини (моль) одиницею поверхні адсорбента; Γ_{∞} – кількість адсорбованої речовини (моль) при повному насиченні одиниці поверхні; P – тиск (Па); b – константа адсорбційної рівноваги.

$$\Gamma = 0,0385 \frac{3173}{3173 + 847} = 0,0304 (\text{м}^3/\text{кг}).$$

Задача 3. Визначте адсорбцію при 15°C на поверхні розчину ізовалеріанової кислоти молярної концентрації 0,250 моль/л, якщо поверхневий натяг розчину дорівнює $35,0 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а поверхневий натяг води при 15°C дорівнює $73,49 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Розв'язок. Для знаходження адсорбції на поверхні розчину застосуємо рівняння Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC},$$

де Γ – адсорбція, моль/м²; C – молярна концентрація розчину, моль/м³; R – газова стала, Дж/моль·К; T – температура, К; σ – поверхневий натяг, Н/м.

Підставимо значення:

$$\Gamma = -\frac{250}{8,314 \cdot 288} \cdot \frac{35,0 \cdot 10^{-3} - 73,49 \cdot 10^{-3}}{250 - 0} = 1,61 \cdot 10^{-5} (\text{моль}/\text{м}^2).$$

Розв'язати задачі

1. Обчислити величину адсорбцій на активному вугіллі при – 78°C і тиску аргону $1,72 \cdot 10^4$ і $7,52 \cdot 10^4$ Па, $a = 4,83 \cdot 10^{-5}$ м³/кг і $1/n = 0,6024$.

2. Визначте адсорбцію оцтової кислоти на активованому вугіллі при 25°C, якщо рівноважна молярна концентрація кислоти дорівнює 0,062 моль/л і 0,882 моль/л. Константа $a = 0,155$ моль/кг і $1/n = 0,42$.

3. Побудувати ізотерму адсорбції CO₂ активованим вугіллям при 231К і визначити константи в рівнянні Фрейндліха, використовуючи такі експериментальні дані: рівноважні тиски – 10,0 44,08 100,0 144,0 250,0 452 Р·10² Па; величина адсорбції – 0,734 1,516 2,186 2,664 3,295 4,023 Г, моль/кг.

4. Визначте адсорбцію при 10°C для розчину пеларгонової кислоти молярної концентрації $3,16 \cdot 10^{-4}$ моль/л, якщо поверхневий натяг розчину дорівнює $57 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а поверхневий натяг води при цій температурі дорівнює 74,22 Н/м.

Практична частина

Хід роботи

Дослід1. Вимірювання адсорбції оцтової кислоти на поверхні

активованого вугілля.

Реактиви та обладнання: шість колб на 250 мл з корковими пробками; шість конічних колб на 150 мл; піпетка на 50 мл; піпетка на 25 мл; піпетка на 10 мл; піпетка на 5 мл; бюретка на 50 мл з поділками в 0,1 мл; шість воронки для фільтрування; фільтрувальний папір; активоване вугілля; розчини: 2 н. CH_3COOH ; 0,1 н. NaOH , фенолфталеїну (індикатор).

Дослід 1. Розбавленням 2 н. розчину оцтової кислоти готують в шести колбах розчини приблизно наступних концентрацій і в кількостях, вказаних в таблиці:

	1	2	3	4	5	6
Кількість розчину, мл	150	150	150	125	110	105
Нормальність	$\leftarrow 0,012$	$\leftarrow 0,025$	$\leftarrow 0,05$	$\leftarrow 0,1$	$\leftarrow 0,2$	$\leftarrow 0,4$

Точний вміст оцтової кислоти визначають титруванням 0,1 н. розчином NaOH (індикатор – фенолфталеїн), причому з колб № 1, 2 і 3 піпеткою відбирають по 50 мл, з колби № 4 – 25 мл, з колби № 5 – 10 мл і з колби № 6 – 5 мл розчину. Таким чином, у всіх колбах залишається по 100 мл розчину. В кожну колбу вносять по 3 г активованого вугілля, потім ретельно збовтують всі колби протягом 10 хв. Фільтрують окремо вміст кожної колби через паперові фільтри. Відібравши з фільтратів проби піпеткою в таких же кількостях, які були узяті для первинного титрування, визначають титруванням кількості оцтової кислоти. Різниця між результатами першого титрування і другого (після перерахунку на 100 мл) дає кількість оцтової кислоти x , поглиненої з вугілля з 100 мл розчину.

Титруванням розчину оцтової кислоти до додавання вугілля визначають її первинну концентрацію c в перерахунку на мілілітри 0,1 н. розчину натрію гідроксиду, а титруванням фільтрату – її концентрацію C_1 , після адсорбції:

$$x = C - C_1$$

Результати наносять на графік, причому по осі абсцис наносять значення C_1 , а по осі ординат значення $\frac{x}{m}$, де m – маса поглиначка. Отримана крива є ізотермою адсорбції. Для графічного визначення значення a і n , як було вказано вище, відкладають по осі абсцис значення $\lg c_1$, по осі ординат $\lg \frac{x}{m}$. Знайдені крапки повинні лежати на прямій лінії.

Вимірюють величину тангенса кута нахилу прямої до осі абсцис, що дає величину $1/n$; відстань точки перетину прямої з віссю ординат від початку координат відповідає значенню величини $\lg a$.

Форма запису результатів спостережень

№ колби	Приблизна концентрація	C	C_1	$C - C_1 = x$	$\frac{x}{m}$	$\lg c_1$	$\lg \frac{x}{m}$
1							
2							
3							

4							
5							
6							

Звіт про роботу:

1. Викреслити за отриманими даними графік ізотерми адсорбції.
2. Викреслити логарифмічний графік і по ньому визначити значення $1/n$ і $\lg a$.

ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНОСТІ ВУГІЛЛЯ ЗА ТЕПЛОТОЮ ЗМОЧУВАННЯ

Мета роботи. Ознайомитися з методом визначення активності вугілля (за теплою змочування його бензолом) за допомогою приладу Балезіна–Фельдта і термометричним способом.

Реактиви та обладнання: Прилад Балезіна–Фельдта; два термометри із шкалою від -10 до $+50^{\circ}\text{C}$ з поділками $0,1$ град; склянка на 200 мл; двастакани на 300 мл; фарфороваступка з товкачем; деревне вугілля (вугілля-сирець); бензол;

розчин метиленового синього $1:1000$; активне вугілля: торф'яне; кісточкове; АГ (активне гранульоване), тваринне, активне вугілля інших марок.

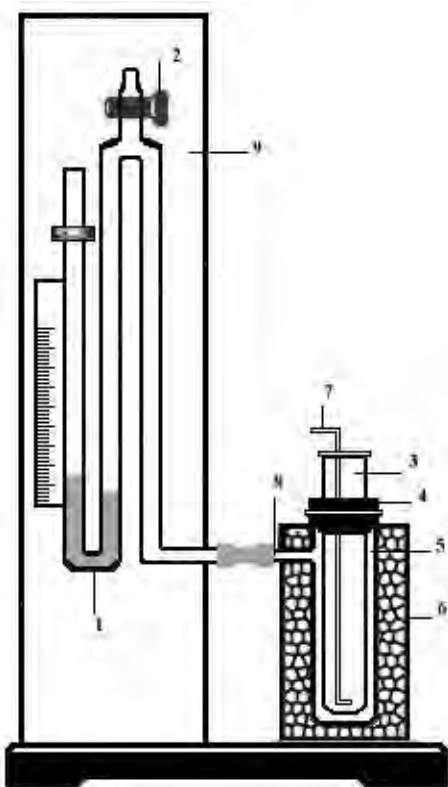


Рис. 3. Схема приладу Балезіна-Фельдта для визначення ступеня активності вугілля: 1 – вигнута капілярна трубка; 2 – кран; 3 – пробірка; 4 – пробка; 5 – посудина з відвідною трубкою; 6 – термос; 7 – мішалка; 8 – відвідна трубка; 9 – штатив із шкалою.

Опис приладу. Будова приладу схематично показана на рисунку 2. Він складається із зігнутої капілярної трубки (манометр) з краном 2, до якої приєднана посудина 5 з пробіркою 3. Трубка 1 закріплена на штативі 9 з шкалою; вона наполовину заповнена забарвленою рідиною (розчином метиленової сині $1:1000$). Трубка може бути і складною – з трійником і краном; замість крана можна взяти пружинний затискач. Пробірка 3 діаметром $1,5$ см і завдовжки 15 см вставлена в посудину 5 на гумовій пробці 4; бажано мати декілька змінних пробірок однакового розміру, вставлених в пробки, підібрані до посудини 5. Посудина 5 вставлена в циліндричний термос 6, забезпечуючий термоізоляцію посудини 5 (як прошарок можна взяти вату). В пробірці 3 вставлена мішалка 7 (металева або скляна зігнута паличка).

Розміри приладу приблизно наступні: загальна висота $40 - 45$ см, висота зігнутої капілярної трубки $20 - 25$ см, діаметр зовнішньої пробірки (посуду) 30 мм, внутрішньої пробірки 15 мм. Прилад повинен бути герметичним.

Дослід 2.Визначення активності вугілля за допомогою приладу Балезіна-Фельдта. Збирають прилад і перевіряють його герметичність; для цього легко натискають на пробку; при закритому крані рідина в манометричній трубці 1 повинна дещо зміститися. Пробу вугілля подрібнюють у фарфоровій ступці. В пробірку 3 наливають 5 мл бензолу і вставляють її при відкритому крані (або затиску) в посудину 5. Потім в пробірку 3 вставляють мішалку. Кран відкривають для встановлення рівня на нулі. Після того, як прилад був зібраний і рівень рідини в манометрі встановився, кран знову закривають і залишають закритим протягом всього випробування. В пробірку 3, куди було налито 5 мл бензолу, обережно насипають таку ж кількість (за об'ємом) вугілля. Вугілля відмірюють спеціальною пробіркою зі встановленою міткою. Вміст пробірки 3 перемішують легким рухом мішалки 7 вгору і вниз. Відзначають найбільше підвищення рівня забарвленої рідини в манометричній трубці 1. Після закінчення визначення відкривають кран 2 і лише тоді виймають пробірку 3 з посудини 5.

Після кожного дослідів вміст пробірки викидають в спеціально приготовані посудини з етикеткою, на яких записують марку вугілля, а пробірку обполіскують водою і сушать. Таким же чином визначають активність вугілля інших марок. Зібраний після дослідів вугілля прожарюють без доступу повітря, після чого його можна застосовувати для наступних дослідів.

Вугілля вважається хорошим, якщо воно володіє активністю, рівною активності активованого березового вугілля (підняття по капіляру в манометричній трубці 18 – 20 мм).

Дослід 3.Визначення теплоти змочування вугілля за допомогою термометра. Стакан на 200 мл наповнюють вугіллям-сирцем; висипають всю пробу у фарфорову ступку і розтирають її в порошок. Беруть два скляні стакани на 300 мл, в один з них всипають пробу вугілля так, щоб заповнити приблизно третину стакана, а в інший наливають бензол в тій же кількості. За допомогою термометрів переконуються в тому, що температура вмісту стаканів однакова. Допускається різниця в температурах не більше 0,3 град.

Швидко виливають бензол в стакан з вугіллям і, ретельно розмішують масу, стежать за підйомом температури. Розмішування маси закінчують, коли припиниться підвищення температури.

Про якість отриманого вугілля судять за різницею між початковою і кінцевою температурою: якщо підвищення температури досягло 7 град і більше, то вугілля вважається високоякісним; якщо температура підвищилася в межах 4 – 7 град, вугілля середньої якості; нарешті, якщо підвищення температури менше 3,5 град, вугілля погане.

Таким же чином випробовують і активацію вугілля інших марок.

Форма запису результатів спостережень

№ п/п	Найменування поглинача	Дані манометра	Температура, °С	Характеристика поглинача

Звіт про роботу.

1. Порівняти отримані результати першого і другого дослідів.

2. Скласти діаграму активності вугілля, яке досліджувалося на підвищення рівня в капілярі приладу Балезіна-Фельдта і на теплоту змочування.

ВИТІСНЕННЯ З ПОВЕРХНІ ПОГЛИНАЧА ОДНІЄЇ РЕЧОВИНИ ІНШОЮ І ВПЛИВ РОЗЧИННИКА НА АДСОРБЦІЮ

Мета роботи. Спостереження за процесом адсорбції з розчинів суміші речовин; порівняння різної здатності до адсорбції катіонів важких і легких металів.

Реактиви та обладнання: штатив з кільцями і лапками; штатив для пробірок; шість пробірок, з них дві з корковими пробками; аптекарські терези на 20 г з різноважками; шість конічних колб на 200 – 300 мл; три конічні колби на 100 мл; промивалка з дистильованою водою; бюретка на 25 мл зподілками в 0,1 мл; піпетки на 20, 10 і 2 мл; три воронки діаметром 5 – 7 см; фільтрувальний папір, восковий олівець для скла, білі шерстяні нитки.

Вугілля; ацетон; розчини: 0,1 н CH_3COOH ; 0,1 н і 2 н NaOH ; 0,1 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 0,02 н CaCl_2 ; 0,1н $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; 0,05-процентний $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 2-процентний спиртовий розчин фенолфталеїну; розчин фуксину і еозину; 0,05-процентний розчин метиленового синього; каолін (глина); етиловий спирт.

Дослід 4. Витіснення з поверхні адсорбенту однієї речовини іншою. В три конічні колби на 200 – 300 мл, пронумеровані восковим олівцем, наливають піпеткою по 20 мл 0,1 н. розчину оцтової кислоти. В колби 1 і 2 додають по 20 мл дистильованої води, а в колбу 3 – 20 мл ацетону. Колба 1 – контрольна. В колби 2 і 3 вносять точно по 1,0 г вугілля і збовтують рідину в кожній колбі протягом 5 хв.

За першими трьома колбами ставлять заздалегідь пронумеровані три такі ж колби з воронками і сухими фільтрами і фільтрують в них вміст колб першого ряду (із першої колби в першу, з другої в другу і т.д.). Прибирають перші три колби в бік, на їх місце ставлять три маленькі колби (1, 2, 3) і піпеткою переносять в них по 10 мл фільтратів в тому ж порядку (з першої в першу і т.д.). Наливають в бюретку 0,1 н. розчин їдкового натру. В кожну з трьох колб з фільтратами вносять по дві краплі фенолфталеїну і титрують оцтову кислоту.

Відзначають число мілілітрів розчину їдкового натру, що пішло на кожне титрування.

Форма запису результатів спостережень

Вміст колб	№ колби		
	1	2	3
Узято 0,1 н. розчину оцтової кислоти, мл	20	20	20
Додано води, мл	20	20	—
Додано ацетону, мл	—	—	20
Внесено в розчин вугілля, г	—	1	1
Витрачено на титрування 0,1 н. розчину їдкового натру, мл			
Число мл 0,1 н. розчину їдкового натру, відповідаюче адсорбованій вугіллям кислоті (по різниці між першою і рештою колб)			

Кількість адсорбованої оцтової кислоти в колбах 2 і 3 (за 100% приймається число мілілітрів їдкого натру, що пішло на титрування кислоти в колбі 1)			
---	--	--	--

Дослід 5. Адсорбція з розчинів, що містять іони кальцію і свинцю. В дві пробірки на $\frac{1}{2}$ наливають 0,05-процентний розчин нітрату свинцю. В одній з них розчином $K_2Cr_2O_7$, осаджують жовтий $PbCrO_4$. В другу пробірку додають близько 1 г активованого вугілля і закривають її пробкою; після 3-хвилинного струшування фільтрують розчин в чисту пробірку і переконуються (проба з K_2CrO_4) у відсутності іонів Pb^{2+} в розчині.

В дві інші пробірки на $\frac{1}{2}$ наливають 0,02 н. розчин нітрату кальцію. За відсутності активованого вугілля іони кальцію відкривають реакцією з оксалатом амонію; після обробки розчину активованим вугіллям іонів кальцію не виявиться.

Дослід 6. Вплив розчинника на адсорбцію (вибірковість адсорбції). В одну пробірку приливають 5 мл слабозафарбованого водного розчину фуксину, в іншу – 5 мл слабозафарбованого спиртового розчину фуксину, вносять по 0,1 г вугілля (порошку), збовтують і фільтрують. Із спиртового розчину фуксин не адсорбується.

Дослід 7. Вибіркова адсорбція кислих і основних фарб каоліном. В пробірку вливають по 2 мл розбавлених розчинів еозину (або флюоресцеїну) і метиленового синього, вносять близько 0,2 г каоліну, збовтують і фільтрують. Метиленовий синій адсорбується, а еозин (або флюоресцеїн) не адсорбується каоліном.

Дослід 8. Фарбування шерсті. В три пробірки приливають по 5 мл 0,05-процентного розчину метиленового синього, в другу з них додають 5 крапель 2 н. розчину HCl і в третю – 5 крапель 2 н. розчину $NaOH$. В кожен пробірку вносять декілька білих шерстяних ниток, залишають на 20 – 30 хв, після чого заливають розчини і ретельно промивають нитки холодною водою. Шерсть інтенсивно забарвилася в лужному розчині, слабо – в нейтральному і не забарвилася в кислому. Який електричний заряд має шерсть (білок) в кислому і лужному розчинах? Чи забарвиться шерсть в кислому або лужному розчині кислою фарбою, наприклад еозином? Перевірте.

Завдання самостійної роботи

1. Що потрібно зробити для того, щоб звичайне вугілля перетворити на активоване?
2. Чому еозин не адсорбується, а метиленовий синій адсорбується каоліном?
3. Дати пояснення, чому фуксин адсорбується з водного розчину і не адсорбується із спиртового.
4. Поверхневий натяг водного розчину натрій гідроксиду масовою часткою 20% при $20^\circ C$ дорівнює $85,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Визначте адсорбцію на поверхні розчину і зробіть висновок про поверхневу активність натрій гідроксиду. Поверхневий натяг води при $20^\circ C$ дорівнює $72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а густина розчину натрій гідроксиду дорівнює $1,219$ г/см³

5. Визначте адсорбцію при 25°C на поверхні розчину валеріанової кислоти молярної концентрації 0,550 моль/л, якщо поверхневий натяг розчину дорівнює $25,0 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а поверхневий натяг води при 25°C дорівнює $63,39 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 14

Тема: Іонообмінна адсорбція .

Мета роботи. Вивчити іонообмінну адсорбцію і ознайомитися з деякими іонообмінними смолами.

Питання для підготовки:

- 1.Хімічна адсорбція (хемосорбція).
- 2.Причини утворення подвійного електричного шару.
Будова ПЕШ. Моделі. Теорія Гельмгольца- Перена. Теорія Гуї – Чепмена. Теорія Штерна.
- 3.Будова міцели золю.
- 4.Ліотропні ряди іонів.
- 5.Іонообмінна адсорбція, катіоніти і аніоніти.
- 6.Які існують методи вимірювання поверхневого натягу?
- 7.Напишіть рівняння, яке кількісно зв'язує величину адсорбції з поверхневим натягом і концентрацією розчину. Хто запропонував це рівняння? Практичне значення цього рівняння.

Теоретична частина

Письмово дати визначення термінів, понять, законів:

- Хемосорбція.
- Катіоніти.
- Аніоніти.
- Амфотерні іоніти.
- Іонообмінні смоли.
- Поверхневий нтяг.

Практична частина

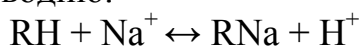
Хід роботи

Реактиви та обладнання: Катіоніт в Н-формі (наприклад, СБС, КУ-2 і ін.); аніоніт в ОН-формі (АН-1 або АН-2Ф та ін.) 5-процентний розчин NaCl; 5-процентний розчин $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; індикатори (метиловий оранжевий, фенолфталеїн); дистильована вода; вата; дві бюретки з кранами, закріплені в штативах; два стакани; штатив з чотирма пробірками; піпетка на 10 мл.

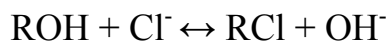
Дослід 1. Знайомство з різним характером обміну у катіонітів і аніонітів.

Приготування катіонітної та аніонітної колонок. Бюретки з кранами на 50 мл скріпляють в штативі, у вузьку частину бюретки поміщають тампон вати,

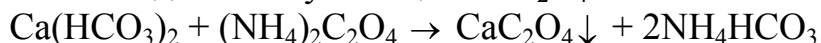
а потім бюретку заповнюють суспензією катіоніта. Злегка постукуючи по бюретці, добиваються того, щоб шар катіоніта в ній ущільнився і утворив колонку заввишки 20 см (рис. 14.1). Після цього відкривають кран і зливають зайву воду з таким розрахунком, щоб меніск води був на рівні самого верхнього розподілу колонки. Таким же чином готують аніонітну колонку. Під обидві бюретки підставляють чисті стакани. В кожну з бюреток наливають по 10 мл 5-процентного розчину хлориду натрію, відкривають крани і поволі, по краплях пропускають рідину через смолу в стакани. Коли меніск рідини в бюретках опуститься до шару іонітів, крани закривають. Потім промивають смоли, підливаючи в кожну бюретку по 10 мл води. Із стаканів відбирають проби того і іншого фільтратів і випробовують їх на присутність відповідних іонів. Фільтрат, отриманий в результаті пропускання розчину хлориду натрію через катіоніт, виявляється кислим, що вказує на поглинання катіонів натрію, замість яких в розчин переходять іони водню:



Фільтрат, отриманий пропусканням розчину хлориду натрію через аніоніт, виявляється лужним, оскільки аніоніт поглинає аніони хлора і віддає в розчин аніони гідроксиду:



Дослід 2. Знесолення води (демініралізація). В дві пробірки наливають по 3 – 5 мл водопровідної води. В одну з них наливають розчин оксалату амонію; випадає білий осад оксалату кальцію CaC_2O_4 :



В іншу пробірку наливають декілька крапель розчин нітрату срібла. Утворення осаду хлориду срібла вказує на наявність у воді іонів хлору.

Готують дві колонки з іонітами, як вказано в першому досліді. Через кожну колонку поволі пропускають по 10 мл водопровідної води і по 10 мл дистильованої води для промивання. Фільтрати збирають в стакани. Відбирають із стаканів по 5 мл фільтрату, що пройшов через катіоніт, і проводять пробу на присутність іонів кальцію (додаючи декілька крапель розчину оксалату амонію).

Реакція поглинання катіонітом іонів кальцію протікає таким чином:



В іншій пробірці з фільтратом аніонітної смоли проводять пробу на присутність іонів хлору, підливаючи до фільтрату декілька крапель нітрату срібла.

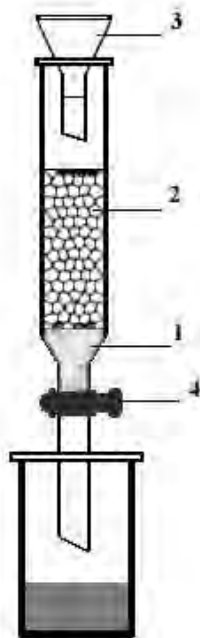


Рис. 14.1. Іонообмінна колонка:

1 – вата; 2 – бюретка, наповнена суспензією іонообмінної смоли; 3 – воронка; 4 - кран

Дослід 3. Поглинання катіонітом іонів міді. Через катіонітну колонку пропускають 10 мл 5-процентного розчину мідного купоросу, а потім для промивання – 10

мл дистильованої води. Звертають увагу на зникнення блакитного кольору фільтрату. 5 мл фільтрату відбирають в пробірку і випробовують його відношення до індикатора метилового оранжевого. Процес поглинання іонів міді відображає рівняння:



Завдання самостійної роботи

1. В чому суть іонообмінної адсорбції?
2. Які речовини називаються катіонами і аніонами?
3. В чому суть гідролітичної адсорбції?
4. Як можна відразу отримати воду, очищену від катіонів і аніонів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 15

Тема: Електроліз.

Мета роботи. Ознайомлення з установкою і методом визначення електрохімічного еквівалента.

Питання для підготовки:

1. Загальна характеристика електрохімічних процесів.
2. Термодинаміка електрохімічних процесів.
3. Зв'язок між електрорушійною силою і тепловим ефектом, ентропією та константою рівноваги в зворотних електрохімічних системах.
4. Рівняння Гельмгольца в застосуванні до електрохімічних процесів. Виникнення електричного потенціалу.
5. Рівняння Нернста.
6. Стрибки потенціалу на межі фаз в електрохімічних системах.
7. Будова подвійного електричного шару.

Теоретична частина

Письмово дати визначення термінів, понять, законів:

- Гальванічний елемент.
- Стандартні електродні потенціали.
- Мембранний потенціал.
- Дифузійний потенціал.
- Стандартний потенціал водневого електрода.
- Електрохімічний ряд напруг.
- Класифікація електродів.
- Рівняння Нернста.
- Функції інертного електроду.
- Водневий електрод.
- Від чого залежить значення потенціалу водневого електроду.
- Каломельний і хлорсрібний електроди.
- Скляний електрод.
- Електроди першого і другого роду.

- Окисно-відновні електроди.
- Електрохімічний метод вимірювання рН.
- Потенціометричне титрування.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Складіть схему гальванічного елемента, в якому проходить реакція $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$. Розрахуйте стандартну ЕРС елемента при 25°C , ΔG° та константу рівноваги реакції.

Розв'язок.



Правий електрод: $\text{Ag} + \text{e} = \text{Ag} \mid E^\circ = 0,7991 \text{ В}$

Лівий електрод: $\text{AgBr} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Br}^- \mid E^\circ = 0,0732 \text{ В}$

Загальна реакція: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr} \mid E^\circ = 0,7259 \text{ В}$

Стандартну енергію Гіббса розраховують за рівнянням:

$$\Delta G = -nFE^\circ,$$

де ΔG° – енергія Гіббса; n – число електронів які приймають участь в електродному процесі; E° – стандартна електрорушійна сила; F – число Фарадея 96500 Кл.

$$\Delta G^\circ = 1 \cdot 96500 \cdot 0,7259 \text{ В} = -70049 \text{ (Дж/моль)}.$$

Константу рівноваги розраховуємо за рівнянням:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right),$$

де G° – стандартна енергія Гіббса; R – газова стала; T – абсолютна температура.

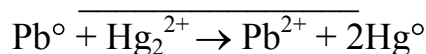
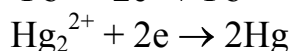
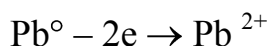
$$K = \exp\left(\frac{70049}{8,314 \cdot 298}\right) = 1,9 \cdot 10^{12}.$$

Задача 2. ΔH реакції $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$, яка проходить в гальванічному елементі, дорівнює — 94,2 кДж/моль при 298 К. ЕРС цього елемента зростає на $1,45 \cdot 10^{-4}$ В при підвищенні температури на 1 К. Розрахуйте ЕРС елемента і ΔS в стандартних умовах.

Розв'язок. Зміну ентропії розраховуємо за таким рівнянням:

$$\Delta S = nF\left(\frac{dE}{dT}\right)_P,$$

де ΔS – зміна ентропії; n – число електронів які приймають участь в електрохімічному процесі; F – число Фарадея, 96500 Кл; dE – зміна ЕРС; dT – зміна температури.



$$\Delta S = 2 \cdot 96500 \left(\frac{1,45 \cdot 10^{-4}}{1}\right) = 28 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nFE;$$

Звідси

$$E = \frac{T\Delta S - \Delta H}{nF} = \frac{298 \cdot 28 - (-94200)}{2 \cdot 96500} = 0,531(B).$$

Задача 3. Обчислити зміну ентальпії і кількість теплоти, що виділяється в гальванічному елементі при проходженні у водному розчині оборотні реакції: $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$. Якщо ЕРС елемента при температурі 273 К становить 1,0960, а при 276 К становить 1,0961 В.

Розв'язок. Обчислюємо ентальпія за рівнянням:

$$\Delta H = -nFE + TnF \frac{dE}{dT},$$

де ΔH – ентальпія реакції; n – число електронів, які приймають участь в електродній реакції; F – число Фарадея, 96500 Кл; $\frac{dE}{dT}$ – температурний коефіцієнт.

$$\Delta H = -2 \cdot 96500 \cdot 1,0960 + 273 \cdot 2 \cdot 96500 \cdot \frac{1,0961 - 1,0960}{276 - 273} = -2,1 \cdot 10^5 \text{ Дж.}$$

Кількість теплоти, що виділяється в гальванічному елементі розрахуємо за рівнянням:

$$q = T\Delta S = TnF \frac{dE}{dT},$$

де q – кількість теплоти, що виділяється в гальванічному елементі; ΔS – зміна ентропії.

$$q = 273 \cdot 2 \cdot 96500 \cdot \frac{1,0961 - 1,0960}{276 - 273} = 1,756 \cdot 10^3 \text{ Дж/г-екв.}$$

Задача 4. Цинковий електрод занурено 0,1 Н розчин цинк сульфату при температурі 291 К. Обчисліть зміну електродного потенціалу цинку при розбавленні розчину цинк сульфату в 10 разів. Вважати коефіцієнт активності для 0,1 Н розчину рівним 0,40, а для 0,01 Н рівним 0,64.

Розв'язок. Використаємо рівняння Нернста:

$$\mathcal{E}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = \mathcal{E}^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}},$$

де $\mathcal{E}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$ – потенціал цинкового електроду за довільних умов; $\mathcal{E}^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$ – стандартний електродний потенціал цинку; R – газова стала, 8,314 Дж/моль·К; n – число електродному процесі; T – температура, К; F – число Фарадея; $a_{\text{Zn}^{2+}}$ – активність іонів цинку, яка дорівнює $a_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{ZnSO}_4} \cdot f$ – коефіцієнт активності.

Тоді для 0,1 Н розчину:

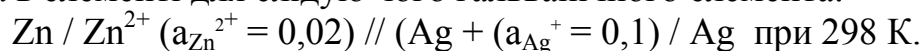
$$\mathcal{E}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,76 + \frac{8,314 \cdot 291}{2 \cdot 96500} \ln 0,1 \cdot 0,4 = -0,80 \text{ В.}$$

Для 0,01 Н розчину:

$$\mathcal{E}_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} = -0,76 + \frac{8,314 \cdot 291}{2 \cdot 96500} \ln 0,01 \cdot 0,64 = -0,823 \text{ В}$$

$$\Delta \mathcal{E} = -0,80 - (-0,823) = 0,023 \text{ В}$$

Задача 5. Обчисліть ЕРС, записати електродні реакції, які проходять на електродах та в елементі для слідуючого гальванічного елемента:

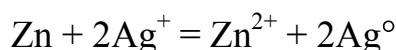
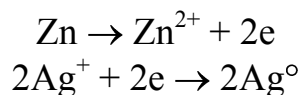


Розв'язок. Обчислюємо потенціал електродів за рівнянням Нернста:

$$\mathcal{E}_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \ln 0,02 = -0,81 \text{ В}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} = -0,799 + \frac{0,059}{1} \ln 0,1 = 0,74 \text{ В}$$

$$\text{ЕРС} = \mathcal{E}_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} - \mathcal{E}_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} = 0,74 - (-0,81) = 1,55 \text{ В}$$



Задача 6. При 298 К ЕРС елемента: $-\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{T})}, \text{KCl}_{(\text{нас})} || \text{ХГ}, \text{H}^+ | \text{Pt}^+$ дорівнює 0,142 В. Потенціал насиченого каломельного електрода дорівнює 0,2415 В, а стандартний потенціал хінгідронного електрода дорівнює 0,699 В. Обчислити рН розчину та концентрацію іонів водню і гідроксоіонів.

Розв'язок. Потенціал хінгідронного електрода залежить від активності іонів водню і обчислюється за рівнянням:

$$\mathcal{E}_{\text{ХГ}} = \mathcal{E}_{\text{ХГ}}^{\circ} + 0,059 \lg [\text{H}^+]$$

За умови, що температура 298 К. ЕРС цього елемента розраховується так:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{ХГ}} + \mathcal{E}_{\text{кал}} = \mathcal{E}_{\text{ХГ}}^{\circ} + 0,059 \lg [\text{H}^+] - \mathcal{E}_{\text{кал}} = 0,699 + 0,059 \lg [\text{H}^+] - 0,2415$$

Звідси

$$\lg [\text{H}^+] = \frac{E - 0,699 + 0,2415}{0,059} = \frac{0,142 - 0,4575}{0,059} = -5,347$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 5,347$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-5,347} = 4,49 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Знаходимо концентрацію $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] + [\text{H}^+] = 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} - [\text{H}^+] = 10 \cdot 10^{-13} - 4,49 \cdot 10^{-6} = 5,51 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Розв'язати задачі

1. Обчислити тепловий ефект реакції $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$, що проходить в гальванічному елементі при 273 К, якщо ЕРС елемента дорівнює 1,015 В, а температурний коефіцієнт ЕРС дорівнює $-4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$.

2. ЕРС елемента в якому зворотно проходить реакція $0,5\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Ag} = \text{AgCl} + \text{Hg}$, дорівнює 0,456 В при 298 К і 0,439 В при 293 К. Розрахувати ΔG , ΔH та ΔS реакції.

3. Потенціал нікелевого електроду в розчині нікелю сульфату при 25°C дорівнює -0,275 В. Обчисліть активність іонів нікелю в розчині.

4. Напишіть реакції, які проходить на електродах і в елементі та обчисліть ЕРС його при 25°C, якщо молярна концентрація розчину аргентум нітрату дорівнює 0,001 моль/л. Коефіцієнт активності іонів срібла розрахувати за іонною силою розчину. Схема гальванічного елемента слідує: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}_{(\text{нас})} // \text{AgNO}_3/\text{Ag}$.

5. Обчисліть ЕРС елемента при 25°C: $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 (a = 0,001) // \text{ZnSO}_4 (a = 0,01)/\text{Zn}$ враховуючи дифузний потенціал. Рухливість іонів $\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}$ і $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ дорівнює 53,5 і 79,8 $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$.

6. Обчисліть потенціали при 25°C для електродів: $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+} (C = 0,001\text{M})$ і $\text{Ag}/\text{Ag}^+ (C = 0,002\text{M})$ Складіть з них елемент і знайдіть ЕРС враховуючи коефіцієнти активності іонів. Напишіть рівняння реакції, які проходить на електродах і в елементі.

Практична частина

Хід роботи

Дослід 1. Каталітичний електроліз

Реактиви та обладнання: Свинцевий або лужний акумулятор; реостат; ключ; мідний кулонометр (ванна з електролітом і двома мідними електродами); секундомір, міліметрова лінійка; аналітичні терези; 5-процентний розчин CuSO_4 ; дроти для монтажу приладу.

Опис роботи. При проходженні через електроліт певної кількості електрики кількість речовини m , що виділяється на електроді, рівно

$$m = EIt, \text{ або } E = \frac{m}{It}$$

де m – кількість речовини, що виділяється, в г; E – електрохімічний еквівалент даної речовини; I – сила струму, в А; t – час, в сек.

Для визначення електрохімічного еквівалента E збирають прилад, як вказано на рисунку 15.1, де

струм від акумулятора I пропускається через кулонометр 2 (ванну з електролітом), реостат 4, амперметр 3 і ключ 5, сполучені послідовно.

При замиканні ключа на мідному електроді, що є катодом, виділяється мідь. Анод, також виготовлений з міді, розчиняється. Для того, щоб мідь, яка осідає на катоді, утворювала щільний шар і не відшолушувалась в ході досліду, слід користуватися струмом, що не перевищує 0,05 А на 1 см^2 поверхні катода, інакше результати досліду будуть не вірогідними. Для цього до початку досліду

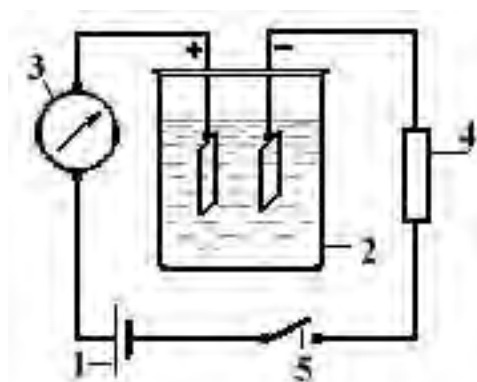


Рис. 15.1. Схема приладу для визначення електрохімічного еквівалента: 1 – акумулятор; 2 – кулонометр; 3 – амперметр; 4 – реостат; 5 – ключ

за допомогою міліметрової лінійки визначають поверхню катода і обчислюють максимально допустиму силу струму.

Перед початком досліду катод на 1 – 2 сек занурюють в 20 – 30-процентний розчин азотної кислоти і потім ретельно промивають дистильованою водою.

До поверхні катода, який занурений в електроліт, не слід торкатися пальцями, оскільки сліди жиру погіршують адгезію катодного осадження міді.

Після цього катод закріплюють в кулонометрі, який наповнюють розчином $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. За допомогою реостата встановлюють силу струму, дещо меншу, ніж отримана при розрахунку. Катод виймають з кулонометра, промивають дистильованою водою, просушують і зважують на аналітичних терезах. Після цього катод знов встановлюють в кулонометр і приступають до досліду. Одночасно пускають струм і включають секундомір. Дослід продовжують 10 – 15 хв. Якщо в ході досліду сила струму починає знижуватися, то її підтримують на початковому рівні за допомогою реостата. Одночасно вимикають струм і зупиняють секундомір. Катод виймають з електроліту, промивають дистильованою водою, сушать і зважують. Для отримання точних результатів дослід повторюють три рази.

Отримані результати записують в таблицю. Форма запису результатів вимірювань і обчислень:

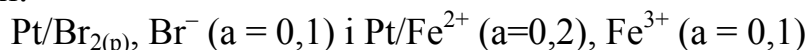
Дані досліду	1	2	3
Сила струму в кулонометрі			
Час, протягом якого протікав струм, t сек			
Маса катода до досліду			
Маса катода після досліду			
Кількість речовини, що відклалася, m			
Електрохімічний еквівалент, E			
Середнє значення, E			

Розрахувати значення електрохімічного еквівалента міді.

Завдання самостійної роботи

1. В гальванічному елементі при 298 К зворотно проходить реакція $\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$. Розрахувати зміну ентропії реакції, якщо стандартна ЕРС елемента $E^\circ = 0,6753$ В, а стандартна ентальпія утворення AgCl і CdCl_2 дорівнює – 389,7 і 126,9 кДж/моль відповідно.

2. Дано електроди:



Обчисліть їх електродні потенціали при 25°C. Складіть з них елемент і визначте його ЕРС. Напишіть рівняння електродних реакцій і реакції, яка проходить в елементі.

3. Обчисліть ЕРС елемента при 25°C $\text{Ag}/\text{AgNO}_3 (a=0,01) // \text{AgNO}_3 (a = 0,1) / \text{Ag}$, враховуючи дифузійний потенціал. Рухливості і іонів Ag^+ і NO_3^- дорівнюють відповідно 61,9 і 71,4 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

4. При 25°C ЕРС елемента $\text{Ag}/\text{CH}_3\text{COOAg} // \text{AgNO}_3/\text{Ag}$ дорівнює 0,013 В. Молярна концентрація розчину AgNO_3 дорівнює 0,1 моль/л, а коефіцієнт активності іонів срібла в цьому розчині дорівнює 0,734. обчисліть активність іонів срібла в розчині аргентум ацетату.

5. ЕРС елемента: $\text{Ag}/\text{AgBr}, \text{KBr} (a = 0.085) // \text{AgNO}_3 (a = 0,072) / \text{Ag}$ при 25°C дорівнює 0,604 В. Обчисліть добуток розчинності і розчинність AgBr .

6. Потенціал кадмієвого електроду в 0,1 М розчині кадмій нітрату при 25°C дорівнює – 0,441 В. Середній коефіцієнт активності іонів кадмію дорівнює 0,516. обчисліть стандартний електродний потенціал кадмію.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9

Тема: Визначення напруги розкладання розчинів електролітів .

Мета роботи. Ознайомлення з методом вимірювання напруги розкладання водних розчинів електролітів.

Питання для підготовки:

1. Закони Фарадея.
2. Вихід речовини за струмом.
3. Поляризація електродів.
4. Граничний струм.
5. Полярнографія.
6. Кінетика електрохімічного виділення водню і кисню, перенапруга.
7. Рівняння Тафеля.
8. Перенапруга хімічна та концентраційна.

Теоретична частина

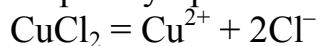
Письмово дати визначення термінів, понять, законів:

- Закони Фарадея.
- Граничний струм.
- Хімічна поляризація електродів.
- Дифузна поляризація електродів.
- Полярнографія.

Приклади розв'язування задач

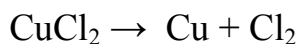
Задача 1. Визнате напругу розкладання CuCl_2 при електролізі його водного розчину.

Розв'язок. Електроліз цього електроліту протікає наступним чином:



Анод: $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$; $E^0(\text{аніон}) = +1,358 \text{ В}$

Катод: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$; $E^0(\text{катіон}) = +0,338 \text{ В}$



Напруга розкладання CuCl_2 при стандартних умовах складає:

$$\Delta E^0(\text{CuCl}_2) = E^0(\text{аніон}) - E^0(\text{катіон}) = +1,358 - (+0,338) = 1,020 \text{ В}$$

Таким чином, для початку протікання вказаної реакції електролізу за стандартних умов достатня напруга 1,02 В.

Практично, напруга розкладання є більшою за розраховану ΔE^0 оскільки кожна електролізна комірка має внутрішній опір. Якщо знехтувати наявністю внутрішнього опору електролізної комірки, то використовуючи значення E^0 можна визначити, який з кількох катіонів або аніонів за стандартних умов буде розряджатися на катоді і аноді відповідно.

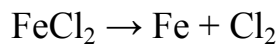
Задача 2. Піддають електролізу водний розчин, який містить CuCl_2 та FeCl_2 . Для CuCl_2 $\Delta E^0 = +1,02$ В. Що буде осаджуватися на катоді?

Розв'язок. Напруга розкладання FeCl_2 дорівнює:



Анод: $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$; $E^0(\text{аніон}) = +1,358$ В

Катод: $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$; $E^0(\text{катіон}) = -0,441$ В



$$\Delta E^0(\text{FeCl}_2) = E^0(\text{аніон}) - E^0(\text{катіон}) = +1,358 - (-0,441) = 1,799 \text{ В}$$

Відповідно, на катоді буде осаджуватися мідь, а не залізо, оскільки напруга розкладання купрум (II) хлориду менше (+1,020 В і +1,799 В відповідно).

Задача 3. Обчислити при 291 К дифузний потенціал, який виникає на межі 0,01М і 0,001М розчинами натрій хлориду, якщо коефіцієнти активності їх дорівнюють 0,903 та 0,904 відповідно. Визначити, який з розчинів набуде позитивного заряду. Рухливість іонів натрію та хлориду при даній температурі становить 4,28 та 6,6 відповідно.

Розв'язок. Дифузний потенціал обчислюємо за рівнянням Гендерсона:

$$\mathcal{E}_{\text{диф}} = \pm \frac{l_K - l_a}{l_K + l_a} \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} \text{ при } a_1 > a_2,$$

де $\mathcal{E}_{\text{диф}}$ – дифузний потенціал; l_K та l_a – рухливості катіона та аніона; a_1 та a_2 – активність розчинів.

$$\mathcal{E}_{\text{диф}} = - \frac{4,28 - 6,6}{4,28 + 6,6} \cdot \frac{8,314 \cdot 291}{1 \cdot 96500} \ln \frac{0,01 \cdot 0,903}{0,001 \cdot 0,904} = 0,0124 \text{ В}$$

Задача 4. Залізний лист загальною поверхнею 0,1 м², що служить катодом, опущено в розчин солі цинку. Обчислити товщину шару цинку, що виділився на катоді за 1500с, якщо середня густина струму дорівнює 250 А/м², а густина цинку – 7150 кг/м³. вихід за струмом 83%.

Розв'язок. Запишемо об'єднане рівняння Фарадея для електролізу:

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{F} \cdot \gamma,$$

де m – маса речовини, що зазнала перетворення при електролізі; E – хімічний еквівалент речовини; I – сила струму; t – час; F – число Фарадея; γ – вихід за струмом.

Знаходимо еквівалент міді:

$$E = \frac{63,54}{2} = 31,77 \text{ г.}$$

Значення сили струму буде:

$$I = 250 \text{ А/м}^2 \cdot 0,1 \text{ м}^2 = 25 \text{ А.}$$

Знаходимо масу міді:

$$m_{Cu} = \frac{31,77 \cdot 25 \cdot 1500}{96500} \cdot 0,83 = 10,247 \text{ г.}$$

Знаходимо товщину шару цинку:

$$m = V \cdot \rho = S \cdot h \cdot \rho,$$

де m – маса речовини; V – об'єм, який займає речовина; ρ – густина; S – площа; h – висота (товщина).

$$h = \frac{m}{S \cdot \rho} = \frac{10,247 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 7150} = 1,433 \cdot 10^{-5} \text{ м.}$$

Задача 5. При проходженні електричного струму через розбавлений розчин сульфатної кислоти на протязі 10 хв виділився водень об'ємом 100 см^3 при 18°C і тиску $100,6 \text{ кПа}$. Обчисліть силу струму.

Розв'язок. Масу водню, що виділився знаходимо за рівнянням Фарадея:

$$m = \frac{\varepsilon \cdot I \cdot t}{F},$$

або за рівнянням Менделєєва-Клапейрона:

$$pV = \nu RT; pV = \frac{m}{M} RT.$$

Звідси

$$m = \frac{pVM}{RT},$$

де p – тиск; V – об'єм; M – молярна маса; R – газова стала; T – температура, К.

$$m = \frac{100,6 \cdot 10^3 \cdot 1,00 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 291} = 8,32 \cdot 10^{-6} \text{ (кг).}$$

Сила струму знаходимо за рівнянням Фарадея:

$$I = \frac{m \cdot F}{\varepsilon \cdot t} = \frac{8,32 \cdot 10^{-6} \cdot 96500}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 600} = 1,34 \text{ (А)}$$

Задача 6. Питома електропровідність розчину натрій гідроксиду масовою часткою 10% при 18°C дорівнює $0,3124 \text{ См/см}$, а густина його $1,113 \text{ г/см}^3$. еквівалентна електропровідність даного розчину при безмежному розбавленні дорівнює $217,5 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$. Обчисліть уявну ступінь дисоціації натрій гідроксиду і концентрацію гідроксид-іонів в розчині.

Розв'язок. Знаходимо молярну концентрації розчину NaOH за відомим рівнянням:

$$C = \frac{\omega \cdot \rho}{M},$$

де C – молярна концентрація (моль/м³); ω – масова частка в абсолютній величині; ρ – густина (кг/м³); M – молярна маса (кг/моль).

$$C = \frac{0,1 \cdot 1,113 \cdot 10^3}{40 \cdot 10^{-3}} = 2780 (\text{моль/м}^3).$$

Еквівалентну електропровідність знаходимо за рівнянням:

$$\lambda = \frac{\sigma}{C},$$

де λ – еквівалентна електропровідність; σ – питома електропровідність; C – молярна концентрація.

$$\lambda = \frac{0,3124 \cdot 10^2}{2,78 \cdot 10^3} = 1,123 \cdot 10^{-2} (\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}) \text{ або } 112,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}.$$

Обчислюємо уявний ступінь дисоціації за рівнянням:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}},$$

де α – уявний ступінь дисоціації; λ – еквівалентна електропровідність; λ_{∞} – еквівалентна електропровідність при безмежному розбавленні.

$$\alpha = \frac{112,3}{217,5} = 0,516 \text{ або } 51,6\%$$

Концентрацію гідроксид-іонів знаходимо за рівнянням:

$$C(\text{OH}^-) = C \cdot \alpha = 2,78 \cdot 0,516 = 1,43 (\text{моль/л}).$$

Розв'язати задачі

1. При проходженні струму через розчин натрій гідроксиду на протязі 3 хвилин при 18°C і 98,8 кПа виділився водень об'ємом 35 см³. Знайдіть силу струму, враховуючи, що вихід за струмом складає 87%.
2. Струм, проходячи протягом 10 хв через кулонометр з розбавленою сульфатною кислотою, виділяє 6·10⁻⁵ м³ гримучого газу, виміряного при 16°C і тиску 1 Бар. Обчисліть силу струму.
3. Крізь електролізер, що містить 2·10⁻³ м³ 5% розчину NaOH, пропускають струм силою 5 А. Обчисліть процентну концентрацію NaOH після електролізу, якщо густина 5% розчину NaOH дорівнює 1,1665 г/см³, а вихід за струмом складає 85%.
4. Через 200 мл 3% нікель хлориду, густина якого дорівнює 1,094 г/см³ на протязі 2 годин пропускати струм силою 4 А. Яка концентрація розчину нікель хлориду після електролізу, якщо вихід за струмом складає 83%.
5. Питома електропровідність розчину оцтової кислоти 0,05 моль/л при 18°C дорівнює 3,24·10⁻⁴ См/см. Еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні натрій ацетату дорівнює 77,5 См·см²/моль, рухливість іонів натрію і водню відповідно дорівнюють 43,5 і 315 См·см²/моль. Обчисліть концентрації іонів водню в цьому розчині та константу дисоціації оцтової кислоти.

Практична частина

Хід роботи

Дослід 1. Визначення напруги розкладання розчинів електролітів.

Реактиви та обладнання: акумуляторна батарея на 4 – 6 В; вольтметр на 3 В; міліамперметр на 30 – 150 ма; реостат на 500 – 100 ом; електролітична комірка з платиновими електродами; мішалка скляна з моторчиком на 50 об/хв; пісочний годинник на 2 хв; сполучні дроти; розчини електролітів; 0,5 н. розчин H_2SO_4 або 1,0 н. розчин HCl .

Опис установки. Для вимірювання напруги розкладання збирають установку по схемі, представлений на рисунку 16.1. Кінці обмотки реостата з опором 500 ом сполучені з акумуляторною батареєю 1 (напруга 4 – 6 В). Між одним з кінців реостата і движком був включений вольтметр постійного струму напругою 3 В. Паралельно вольтметру включена електролітична комірка і сполучено з нею послідовно міліамперметр 6. Шляхом пересування движка реостата можна поступово змінювати напругу, передаючи на електроди осередку від 0 до 3 В. Електролітична комірка (рис. 16.2.) складається з скляної посудини 1 з пробкою 4 (гумової або притертої скляної). В пробку жорстко вмонтовано два платиновані електроди 2, упаяних в скляні трубочки 3. Усередині цих трубочок проходять мідні дроти, що сполучають електрод з клемми 5, за допомогою яких прилад включають в електричний ланцюг. В пробці є отвір для скляної мішалки 6, що приводиться в рух моторчиком. Під час вимірювання напруги необхідно перемішувати розчин, оскільки при цьому зменшується вплив концентраційної поляризації і менше виникає побічних явищ (наприклад, дифузія, конвекція).

За рисунком 16.1 збирають установку, звертаючи увагу на якість контактів. До роботи приступають після перевірки викладачем правильності складки установки. Розчин електроліту наливають в електролітичну комірку до мітки, зробленої на стінках посудини (так, щоб електроди повністю були занурені в розчин). Посудину, мішалку і електроди ретельно промивають дистильованою водою, потім 3 – 4 рази досліджуваним розчином. Осередок закривають пробкою з вмонтованою в неї електродами і включають її в електричну схему, приєднавши дроти до клем приладу. Включають мішалку, стежачи за тим, щоб вона при обертанні не зачіпала електродів і стінок приладу.

Після того, як прилад був зібраний і мішалка була пущена в хід, движок реостата встановлюють в таке положення, щоб після включення струму напруга на клеммах вольтметра була рівна 0, тобто при замиканні ланцюга ключем 2 стрілки вольтметра і міліамперметра не повинні відхилятися. Движок реостата повинен знаходитися в крайньому лівому положенні. Поволі пересуваючи движок реостата, доводять напругу, вимірювану вольтметром, до 0,1 В через 2 хв відзначають дані міліамперметра. Потім підвищують напругу до 0,2 В шляхом повільного пересування движка реостата і знову через 2 хв відмічають дані міліамперметра. Таким же чином продовжують підвищувати напругу кожного разу на 0,1 В до тих пір, поки дані міліамперметра не почнуть різко зростати із збільшенням напруги і не досягнуть декількох десятків поділок

шкали.

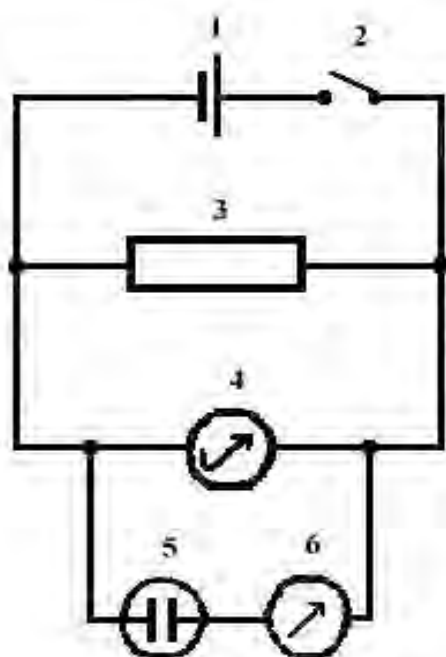


Рис. 16.1. Схема установки для вимірювання зміни напруги розкладання: 1 – акумулятор; 2 – ключ; 3 – реостат; 4 – вольтметр; 5 – електролітична комірка; 6 – міліамперметр

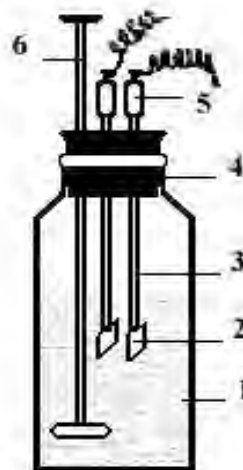


Рис. 16.2. Електролітична комірка для вимірювання напруги розкладання: 1 – скляна посудина; 2 – платинові електроди; 3 – скляні трубки; 4 – пробка; 5 – клеми; 6 – мішалка

Після закінчення досліду движок реостата поволі повертають в його початкове положення, тобто вимикають реостат, потім розмикають ланцюг ключем 2 і, нарешті, зупиняють мішалку.

Відліки напруги у вольтах і силу струму в поділках шкали міліамперметра



Рис. 16.3. Крива напруги розкладання

записують в таблицю, як вказано в звіті. Отримані результати наносять на графік, відкладаючи на осі абсцис напруги, а на осі ординат – силу струму.

Масштаби графіка зручніше узяти такі: 1 см рівний 0,1 В і 1 см рівний десяти розподілам міліамперметра. Одержувана крива повинна відповідати кривій, приведеній на рис. 16.3.

В даному випадку крута частина кривої відповідає

напругам більшим, ніж напруга розкладання, при яких може проходити стаціонарний процес електролізу. З'єднавши точки крутої частини графіка прямою лінією, продовжують цю пряму до перетину з віссю абсцис. Точка перетину вказує орієнтовно значення напруги розкладання.

Щоб отримати більш точне значення напруги розкладання, дослід повторюють; при цьому між електродами створюють напругу на 0,2 і 0,3 В менше ніж орієнтовне значення напруги розкладання, і вичікують декілька хвилин, потім відзначають напругу і силу струму. Після цього збільшують напругу на 0,05 В і через 2 хв роблять відлік, напруги і сили струму. Знову підвищують напругу на 0,05 В і відзначають напругу і силу струму і т.д. Повторний дослід, як і перший, закінчують, коли показники міліамперметра складуть декілька десятків поділок шкали. Отримані відліки при другому досліді заносять в таблицю і на підставі них будують графік залежності сили струму від напруги. За графіком знаходять істинне значення напруги розкладання. Воно не повинно відрізнятись від результатів першого досліду більш ніж на 0,5 В.

При роботі можливі ускладнення, а саме показники приладів вольтметра і амперметра можуть виявитися нестійкими і швидко змінюватися. Отримані крапки при нанесенні їх на графік не лягають на прямі. Причиною цих утруднень можуть бути погані контакти і недостатньо чітка збірка установки, квапливість при виконанні роботи, наприклад, дуже швидке пересування движка реостата, відсутність двоххвилинних витримок, а також недостатня інтенсивність або нерівномірність перемішування.

Форма запису результатів спостережень

Назва електролізу _____

Напруга, В	Сила струму, мА	
	1-е вимірювання	2-е вимірювання

Звіт про роботу:

1. Замалювати схему установки для вимірювання напруги розкладання.
2. Записати отримані результати в таблицю по вказаній вище формі.
3. Накреслити графік на листі міліметрівки.

Завдання самостійної роботи

1. Металева деталь площа поверхні якої дорівнює 0,3 м² покривають шаром електролітично осадженого нікелю товщиною 2 мм. Скільки часу потрібно пропускати струм силою 60 А, щоб покрити поверхню нікелем. Вихід за струмом 90%. Густина нікелю 9·10³ кг/м³.
2. Визначити перенапругу на свинцевому катоді, якщо при електролізі розчину сульфатної кислоти з платиновим анодом потенціал розкладання дорівнює 2,69 В. Перенапруга кисню на платиновому аноді дорівнює 0,45 В, Нормальний потенціал кисню дорівнює 1,229 В.

3. Питома електропровідність 5% розчину барій хлориду дорівнює 3,89 См/м, а густина цього розчину дорівнює 1044,5 кг/м³. Обчисліть еквівалентну електропровідність і ступінь дисоціації розчину барій хлориду, якщо його еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні дорівнює 12,30 См·м²/Кмоль.

4. Чому при електролізі вихід продуктів не відповідає кількості електрики, що затрачається, тобто спостерігається відхилення від закону Фарадея?

5. Чому недостатня зачистка контактів впливає на точність результатів дослідів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 17

Тема: Корозія металів у воді і у водних розчинах.

Мета роботи. Ознайомлення з електрохімічними процесами корозії металів в нейтральних середовищах.

Питання для підготовки:

1. Хімічна корозія металів.
2. Електрохімічна корозія металів.
3. Методи захисту металів від корозії.
4. Фактори, що сприяють корозії.
5. Хімічні джерела струму: гальванічні елементи, акумулятори, паливний елемент.

Теоретична частина

Письмово дати визначення термінів, понять, законів:

- Гальванічний елемент.
- Корозія .
- Хімічна корозія.
- Електрохімічна корозія.
- Електрохімічний захист металів.
- Акумулятор.

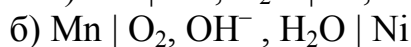
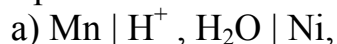
Приклади розв'язування задач

Задача 1. Складіть схеми корозійних ГЕ, що виникають внаслідок конструкційного контакту нікелю і марганцю:

а) у безкисневому водному розчині з рН 5,

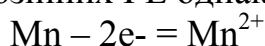
б) за наявності кисню у розчині з рН 8. Запишіть рівняння електродних процесів та сумарної реакції

Розв'язок. Складаємо схеми корозійних ГЕ :



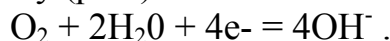
Анодом є марганець, тому що його електродний потенціал ($\varphi(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ В}$) менший, ніж електродний потенціал нікелю ($\varphi(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ В}$).

Анодний процес в обох корозійних ГЕ однаковий:



Потенціал анодного процесу, тобто потенціал окиснення атомів мангану, дорівнює електродному потенціалу марганцю. Рівняння катодного процесу, який відбувається на поверхні нікелю:

а) у безкисневому кислому (рН7) за наявності кисню:

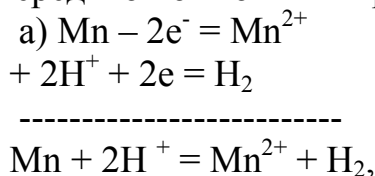


Потенціал відновлення йонів гідрогену H^+ розраховуємо за рівнянням Нернста для водневого електрода:

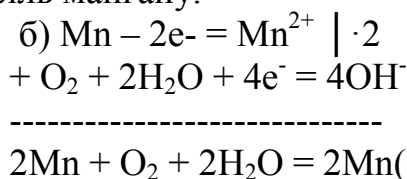
$\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Ni}) = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 5 = -0,295 \text{ В}$, а потенціал відновлення кисню – за рівнянням Нернста для кисневого електрода:



Оскільки потенціал окиснення атомів мангану (-1,18 В) менший, ніж потенціал відновлення йонів H^+ (-0,295 В) і потенціал відновлення кисню (0,758 В), то в обох випадках корозія відбувається. Рівняння сумарних реакцій одержуємо, складаючи рівняння анодного та катодного процесів, а у випадку б) попередньо помноживши рівняння анодного процесу на 2:



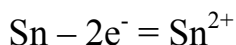
Продуктом корозії у кислому розчині у відсутності кисню є розчинна у воді сіль мангану.



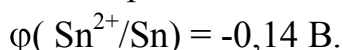
У лужному розчині за наявності кисню продуктом корозії є нерозчинний у воді манган (II) гідроксид, який утворюється внаслідок взаємодії йонів Mn^{2+} з йонами OH^- .

Задача 2. Визначте, чи відбувається корозія олова у безкисневому водному розчині з рН 4.

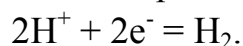
Розв'язок. Корозія олова – це процес його окиснення на аноді корозійного ГЕ:



Потенціал окиснення олова дорівнює потенціалу металічного електрода:



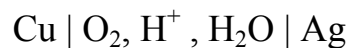
У кислому розчині (рН<7) у відсутності кисню на катоді корозійного ГЕ має відбуватись відновлення йонів гідрогену:



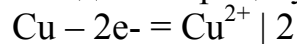
Потенціал цього процесу дорівнює:

Задача 3. Виріб з міді вкритий сріблом. Який з металів кородує внаслідок ушкодження покриття? Складіть схему корозійного ГЕ, що виникає у водному розчині з рН 1 за наявності в електроліті кисню. Запишіть рівняння електродних процесів. До якого типу належить срібне покриття?

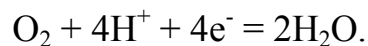
Розв'язок. Складаємо схему корозійного ГЕ, враховуючи що розчин є кислим ($\text{pH}[\text{OH}^-]$):



Анодом є мідь, тому що її електродний потенціал ($\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{В}$) менший, ніж електродний потенціал срібла ($\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{В}$). Отже, срібне покриття є катодним. Рівняння анодного процесу:



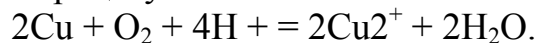
Рівняння катодного процесу, який відбувається на поверхні срібного покриття:



Потенціал катодного процесу дорівнює:

$$\varphi(\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Ag}) = 1,23 - 0,059\text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 1 = 1,171\text{В}.$$

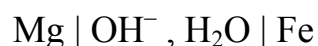
Оскільки потенціал окиснення міді ($0,34\text{В}$) менший, ніж потенціал відновлення кисню ($1,171\text{В}$), то корозія відбувається. Рівняння сумарної реакції одержуємо, складаючи рівняння анодного процесу, помноженого на два, з рівнянням катодного процесу:



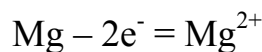
Під час перебігу корозії руйнується метал виробу, тобто мідь. Продуктами корозії є солі купруму.

Задача 4. Який з металів - магній або мідь - можна використати у якості протектора для захисту сталевій конструкції від корозії? Складіть схему корозійного ГЕ, рівняння електродних процесів та рівняння сумарної реакції, що відбуваються у вологому ґрунті з $\text{pH} 9$ за відсутності кисню.

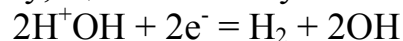
Розв'язок. Оскільки електродний потенціал магнію ($\varphi(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,27\text{В}$) менший, ніж електродний потенціал основного металу сталі – заліза ($\varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{В}$), то саме листи з магнію використовують у якості протектора. Складаємо схему корозійного ГЕ, враховуючи, що середовище є лужним ($\text{pH} > 7$, $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$):



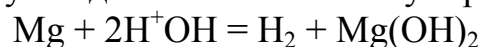
Магній, як метал з меншим електродним потенціалом, є анодом, тому окиснюється:



На катоді, тобто на поверхні сталевій конструкції, відбувається процес відновлення атомів гідрогену, що містяться у молекулах води:



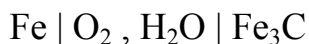
Потенціал окиснення магнію ($\varphi(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,27\text{В}$) менший за потенціал відновлення атомів гідрогену ($\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Fe}) = -0,059 \cdot 9 = -0,531\text{В}$). Тому кородують, тобто руйнуються, листи з магнію, а поверхня сталевій конструкції залишається неушкодженою. Рівняння сумарної реакції:



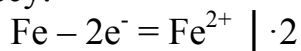
Продуктами корозії є нерозчинний у воді магній гідроксид, який з часом, втрачаючи воду, перетворюється на оксид.

Задача 5. Складіть схему корозійного ГЕ, який виникає у вологому повітрі під час корозії сталі (атмосферна корозія). Запишіть рівняння електродних та вторинних реакцій.

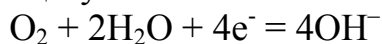
Розв'язок. Під час корозії сталі основний метал, тобто залізо, виступає у ролі анода, а включення ферум карбїду Fe_3C є катодними ділянками корозійних ГЕ, схема яких наведена нижче :



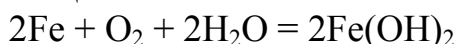
Рівняння анодного процесу:



Рівняння катодного процесу:

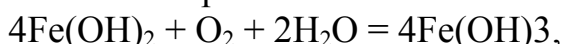


Рівняння сумарної реакції:

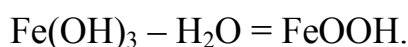


Рівняння вторинних реакцій:

а) окиснення $Fe(OH)_2$ киснем повітря:



б) утворення іржі:



Розв'язати задачі

1. Який з металів - цинк або мідь - можна використати у якості протектора для захисту сталевій конструкції від корозії? Складіть схему корозійного ГЕ, рівняння електродних процесів та рівняння сумарної реакції, що відбуваються у вологому ґрунті з рН 7 за відсутності кисню.
2. Визначте, чи відбувається корозія міді у безкисневому водному розчині з рН
3. На сталевий виріб нанесли краплину води. Чим пояснити, що після її висихання виникає пляма іржі?
4. Які процеси відбуваються при нещільному контакті цинкової та нікелевої пластини а) у вологому повітрі; б) у кислому середовищі?
5. Залізний виріб покрили кадмієм. Яке це покриття - анодне або катодне? Чому? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів корозії цього виробу при порушенні покриття у вологому повітрі і у хлоридній (соляній) кислоті. Які продукти корозії утворюються в першому та у другому випадках?
6. Залізний виріб покрили свинцем. Яке це покриття - анодне або катодне? Чому? Складіть електронні рівняння анодного та катодного процесів корозії цього виробу при порушенні покриття у вологому повітрі і у хлоридній (соляній) кислоті. Які продукти корозії утворюються в першому і у другому випадках?
7. У розчин електроліту, що містить розчинений кисень, занурили цинкову пластинку та цинкову пластинку, частково вкриту міддю. У якому випадку процес корозії цинку проходить інтенсивніше? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.
8. Складіть електронні рівняння анодного та катодного процесів з кисневою і водневою деполяризацією при корозії пари алюміній - залізо. Які продукти корозії утворюються у першому і у другому випадках?

Практична частина

Хід роботи

Дослід 1. Корозія металів у воді і у водних розчинах.

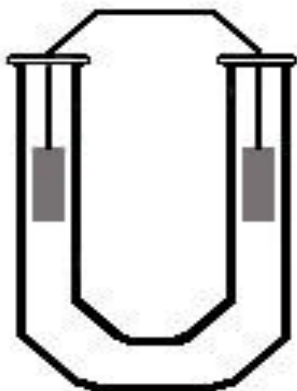


Рис. 17.1. Прилад для проведення корозії в нейтральному середовищі

Реактиви та обладнання: U – подібна скляна трубка; цинкова і залізна пластинки розміром 20×50×2 мм; дроти – мідний, цинковий, залізний; фарфорова чашка; 3-процентний розчин хлориду натрію; розчин фенолфталеїну; розчин 0,2 г червоної кров'яної солі $K_3[Fe(CN)_6]$ в 200 мл води.

А. Збирають прилад, як вказано на рисунку 17.1. В одне коліно U –подібної трубки, заповненої 2-процентним розчином хлориду натрію, занурюють свіжозачищену цинкову пластинку, в інше – мідну, також заздалегідь зачищену. Обидві пластинки сполучають мідним дротом. В обидва коліна трубки додають по 2 – 3 краплі фенолфталеїну. Через 0,5 – 1 год біля мідного електроду (катода) спостерігають появу малинового забарвлення.

Б. У фарфорову чашку наливають 3-процентний розчин хлориду натрію, до якого додають 5 – 6 крапель розчину фенолфталеїну. В розчин занурюють заздалегідь оброблений наждачним папером мідний дріт, обвитий цинковим дротом (або вузькою стрічкою). Через 2 – 3 хв на поверхні міді з'являється малинове забарвлення, вказуюче на надлишок гідроксильних іонів.

В. Замість мідного стрижня беруть залізний цвях і на нього щільно накручують цинковий дріт. При зануренні в розчин, який був застосований в досліді 2, малинове забарвлення з'являється на залізному цвяхові.

Г. Щоб знайти катодні і анодні ділянки при контакті двох металів, до 3-процентного розчину хлориду натрію додають декілька крапель розчину 0,2 г/200 мл червоної кров'яної солі $K_3[Fe(CN)_6]$ і декілька крапель (5 – 6) фенолфталеїну. Потім в розчин занурюють мідний стрижень, обвитий залізним дротом. На міді через 2 – 3 хв з'являється червоне забарвлення, а на залізі – темно-синє. В даному випадку залізо – анод; отже, в розчин переходять іони Fe^{2+} , які, взаємодіючи з $K_3[Fe(CN)_6]$, утворюють сіль турнбулеву синь $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$.

Синє забарвлення вказує на наявність в розчині іонів заліза в результаті його розчинення (корозії), а малинове забарвлення – на наявність надлишку гідроксильних іонів, які з'являються в результаті відновлення кисню.

Звіт про роботу. Записати результати кожного досліді і дати пояснення.

Дослід.2.Інгібітори корозії металів.

Реактиви та обладнання: Термостат на 60 град; пластинки зі сталі розміром 20×50×2мм з отворами для крючка; три стакани на 150–200 мл з кришками, до яких припаяні скляні крючки для підвішування пластинок; мірний циліндр на 100 мл; скляні палички; часове скло; 4 н. розчин хімічно чистої соляної

кислоти; уротропін (гексаметилентетрамін); гідрозоль, що містить 30 г/л желатину; спирт; ацетон.

В три стакани наливають по 80 – 100 мл 4 н. розчину соляної кислоти. В перший стакан добавляють 1 г уротропіну, в наступний – 2 г желатину, а третій стакан залишають для контролю. Розчини в стаканах добре розмішують скляною паличкою. Потім стакани поміщають в термостат. Після того як температура розчину в стаканах досягне 60 °С, в них на鉤чках поміщають пластинки із сталі, попередньо вичищені до блиску наждачним папером, витерті ваткою, яка змочена ацетоном або спиртом, та зважені на аналітичних терезах. Через 3 год пластинки (по можливості одночасно) виймають із розчину, промивають водою, протирають спиртом, висушують та зважують на аналітичних терезах. Результати досліду записують до таблиці.

Умови досліду	Маса пластинки		Втрата в масі, г	Площа пластинки, см ²	Швидкість розчинення, г/см ² ·год
	до досліду, г	після досліду, г			
Чиста кислота					
Кислота з уротропіном	3				
Кислота з желатином					

На основі отриманих результатів визначають захисну дію інгібіторів і гальмуючий ефект (коефіцієнт гальмування) за формулами:

$$Z = \frac{P_0 - P}{P_0} 100\%, \quad \gamma = \frac{P_0}{P}$$

Звіт про роботу. Розрахувати захисну дію інгібіторів і гальмуючий ефект.

Завдання самостійної роботи

1. Як йде атмосферна корозія заліза, вкритого шаром нікелю, якщо покриття порушене? Складіть електронні рівняння анодного та катодного процесів. Який склад продуктів корозії?
2. Якщо пластинку із чистого цинку занурити в розведену кислоту, то виділення водню, що починається, незабаром майже припиняється. Однак, якщо доторкнутися до цинку мідною паличкою на останній починається бурхливе виділення водню. Дайте цьому пояснення, склавши електронні рівняння анодного і катодного процесів. Напишіть рівняння хімічної реакції, що йде.
3. У чому сутність протекторного захисту металів від корозії? Приведіть приклад протекторного захисту заліза в електроліті, що містить розчинений кисень. Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів.
4. Залізний виріб покрили оловом. Яке це покриття - анодне або катодне? Чому? Складіть електронні рівняння анодного та катодного процесів корозії цього виробу при порушенні покриття у вологому повітрі і у

хлоридній (соляній) кислоті. Які продукти корозії утворюються у першому і у другому випадках?

5. Виріб з нікелю вкритий сріблом. Який з металів кородує внаслідок ушкодження покриття? Складіть схему корозійного ГЕ, що виникає у водному розчині з рН 4 за наявності в електроліті кисню. Запишіть рівняння електродних процесів.

Тематика індивідуальних навчально-дослідних завдань

Підготовка індивідуального дослідницького проекту*.

Орієнтовна тематика дослідницьких проектів:

1. Визначення теплот розчинення для концентрованих та насичених розчинів.
2. Визначення інтегральних і диференціальних теплот розчинення і розведення.
3. Побудова ізотерми інтегральної теплоти розчинення.
4. Визначення теплоти утворення твердого розчину.
5. Термометричне титрування.
6. Визначення теплоти реакції окиснення.
7. Визначення теплот змішування органічних і неорганічних рідин.
8. Сорбенти силікатного типу.
9. Дослідження впливу фізико-хімічних параметрів на кінетику реакції:
 $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ (кр).
10. Вивчення хімічної рівноваги процесів гідролізу методом рН-метрії.
11. Визначення межі підпорядкування розчинів закону Рауля.
12. Визначення ебуліоскопічної константи неполярної рідини.
13. Ебуліоскопічний метод визначення молекулярної маси речовини.
14. Визначення молекулярної маси високомолекулярної сполуки методом віскозиметрії.
15. Переваги природних сорбентів.
16. Дослідження процесу екстрагування.
17. Дослідження залежності коефіцієнта розподілу від рН водної фази.
18. Побудова діаграм температура кипіння – склад для рідин, які необмежено змішуються.
19. Побудова діаграм тиск пари – склад для рідин, які необмежено змішуються.
20. Визначення взаємної розчинності в трикомпонентній системі.
21. Вивчення рівноваги рідина – пара в подвійних рідких системах.
22. Вивчення залежності розчинності від температури в трикомпонентних системах.
23. Сорбенти різної природи.
24. Вивчення рівноваг в потрійних системах з обмеженою взаємною розчинністю двох або трьох пар компонентів.
25. Визначення молекулярної маси методом кріоскопії.
26. Визначення кріоскопічної постійної розчинника.
27. Визначення ступеня дисоціації та асоціації речовини в розчині методом кріоскопії.
28. Визначення температурного коефіцієнта електропровідності.
29. Визначення розчинності методом електропровідності.
30. Кондуктометричне титрування.
31. Визначення окисно-відновних потенціалів.
32. Визначення коефіцієнтів активності електролітів.
33. Визначення складу і констант стійкості комплексних сполук в розчині.

35. Визначення термодинамічних функцій окисно-відновних реакцій методом потенціометричного титрування.
 36. Вивчення кінетики гомогенних процесів.
 37. Вивчення кінетики гетерогенних процесів.
 38. Вивчення кінетики хімічних реакцій за участю твердих фаз.
 39. Визначення коефіцієнтів дифузії.
 40. Власна тема студента.
- *Тематика проектів попередньо узгоджується з викладачем.

Література

1. Білий О. В., Біла Л. М. Фізична і колоїдна хімія : задачі і вправи. Київ : Вища школа, 1981. 127 с.
2. Бугаєнко В. В., Абжалов Р. Р. Самостійна робота з фізичної і колоїдної хімії : навч. посіб. для хімічних спеціальностей педагогічних університетів. Суми : Вид-во Сум. держ. пед. ун-ту ім. А. С. Макаренка, 2011. 128 с.
3. Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія. Вид. 3-тє, доп. Вінниця : Нова книга, 2012. 524 с.
4. Кузнєцов А. А., Авдєєнко А. П., Філенко О. Г. Збірник задач з фізичної хімії. Краматорськ : ДДМА, 2006. 240 с.
5. Курмакова І. М., Бондар О. С. Практичний курс фізичної хімії : навч. посіб. Чернігів : НУЧК, 2018. 100 с.
6. Лебідь В. І. Фізична хімія. Харків : Гімназія, 2008. 478 с.
7. Магда В. І., Гаркович О. Л. Фізична хімія : навчальний комплекс з дисципліни : навч. посіб. Полтава, 2004. 183 с.
8. Рубцов В. І. Фізична хімія : задачі і вправи : навч. посіб. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. 416 с.
9. Строк О. М., Івашенко І. А., Петрусь І. І. Загальна хімія : методичні вказівки до лабораторних занять для студ. спеціальностей – 014 Середня освіта (Хімія), 102 Хімія, 161 Хімічні технології та інженерія. Луцьк : “Зоря–плюс” ВОО ВОІ СОІУ, 2020. 31 с.
10. Фізична і колоїдна хімія : збірник задач : навч. посіб. / за ред. В. І. Кабачного. Харків : Вид-во НФаУ : Вид-во ТОВ “Золоті сторінки”, 2001. 208 с.
11. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. / А. І. Костржицький, О. Ю. Калінков, В. М. Тіщенко, О. М. Берегова. Київ : Центр навчальної літератури, 2008. 496 с.
12. Фізична і колоїдна хімія / О. А. Стрельцов, Д. О. Мельничук, В. В. Снітинський та ін. Львів : Ліга-Прес, 2002. 456 с.
13. Фізична хімія : підручник / Л. С. Воловик, С. І. Ковалевська, В. В. Манк та ін. Київ : Фірма „Інкос” : Центр навчальної літератури, 2007. 196 с.
14. Фізична і колоїдна хімія : підручник / уклад. О. І. Кононський. 2-ге вид., випр. та доп. Київ : ЦУЛ, 2009. 312 с.
15. Цветкова Л. Б. Фізична хімія: теорія і задачі : навч. посіб. Львів : Новий Світ-2000, 2011. 415 с.
16. Яцков М. В., Буденкова Н. М., Мисіна О. І. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. Рівне : НУВГП, 2016. 164 с.

ДОДАТКИ

ОДИНИЦІ ВИМІРЮВАННЯ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

Міжнародна система одиниць (СІ) передбачає використання таких основних одиниць:

Довжина – метр

Термодинамічна температура – кельвін

Маса – кілограм

Час – секунда

Сила світла – кандела

Сила електричного струму – ампер

Кількість речовини – моль

Назва	Позначення		Назва	Позначення	
	Україна	Міжнародне		Україна	Міжнародне
Ампер	А	А	Міліметр ртутного стовпчика	мм рт. Ст.	mm Hg
Ангстрем	Å	Å	Хвилина	хв	min
Атмосфера	атм	atm	Моль	моль	mol
Бар	бар	bar	Ньютон	Н	N
Ватт	Вт	W	Ом	Ом	Q
Вольт	В	V	Паскаль	Па	Pa
Гаусс	Гс	Gs	Пуаз	П	P
Герц	Гц	Hz	Сантиметр	см	cm
Грам	г	g	Секунда	С	S
Дебай	Д	D	Сіменс	См	S
Джоуль	Дж	J	Тесла	Т	T
Дина	дн	dyn	Торр (мм рт. ст.)	тор	torr
Калорія	кал	cal	Фарада	Ф	F
Кельвін	К	K	Час	Ч	h
Кілограм	кг	kg	Електронвольт	eВ	eV
Кулон	Кл	C	Ерг	ерг	erg
Літр	л	l			
Метр	м	m			
Мікрон	мк	μ			

ОСНОВНІ ФІЗИЧНІ ПОСТІЙНІ

Постійна	Позначення	Значення	Погрішність останніх знаків	Одиниці вимірювання	
				СІ	СГС
Швидкість світла в вакуумі	c	2,99792458	1	$\times 10^8$ м/с	$\times 10^{10}$ см/с

Діелектрична проникність вакууму (електрична постійна)	ϵ_0	8,85418782	7	10^{-12} Ф/м	$\epsilon = 1$
Магнітна проникність вакууму (магнітна постійна)	μ_0	1,2566	1	10^7 Гс/м	$\mu = 1$
Елементарний заряд	e	1,6021892	46	10^{-19} Кл	10^{-20} $\text{см}^{1/2} \times$ $\text{г}^{1/2} *$
	e	4,80298	20	—	10^{-10} $(\text{см}^{3/2} \times \text{г}^{1/2}) / \text{с} \diamond$
Маса спокою електрона	m_e	9,109534	47	10^{-31} кг	10^{-28} г
» » протона	m_p	1,6726485	86	10^{-27} кг	10^{-24} г
» » нейтрона	m_n	1,6749543	86	10^{-27} кг	10^{-24} г
Постійна Фарадея	F	9,648456	27	10^4 Кл/моль	$10^3 \text{ см}^{1/2}$ $\times \text{г}^{1/2} \square$
» » Больцмана	k	1,380662	44	10^{-23} Дж/К	10^{-16} єрг/К
» » Планка	h	6,626176	36	10^{-34} Дж \times с	10^{-27} єрг \times с
» » »	h	1,054589	36	10^{-34} Дж \times с	10^{-27} єрг \times с
» » Рідберга	R_∞	1,09737317	83	10^7 м^{-1}	10^5 см^{-1}
» » газова	R	8,31441	26	Дж/(К \times \times моль)	10^7 єрг/град \times моль
Постійна	Позна- чення	Значення	Погрішніст ь останніх знаків	Одиниці вимірювання	
				СІ	СГС
Радіус Бору (перший)	a_0	5,2917706	44	10^{-11} м	10^{-9} см
Магнетон Бору	μ_B	9,274078	36	10^{-24} Дж/Т	10^{-21} єрг/Гс
Ядерний магнетон	μ_N	5,050824	20	10^{-27} Дж/Т	10^{-24} єрг/Гс
Магнітний момент електрона	μ_e	9,284832	36	10^{-24} Дж/Т	10^{-21} єрг/Гс
» » протона	μ_p	1,410617	55	10^{-26} Дж/Т	10^{-23} єрг/Гс
Число Авогадро	N_A	6,022045	31	10^3 моль $^{-1}$	10^{23} моль $^{-1}$
* – в одиницях СГСМ; \diamond – в одиницях СГСЕ; \square – 1 моль					

ПОЗНАЧЕННЯ ОДИНИЦЬ ВИМІРЮВАННЯ ДЕСЯТКОВІ ПРИСТАВКИ ДО НАЗВ ОДИНИЦЬ

Префікс	Позначення		
	Україна	Міжнародне	Множник
Тера	Т	T	10^{12}
Гіга	Г	G	10^9
Мега	М	M	10^6
кіло	к	k	10^3
гекто	г	h	10^2
дека	да	da	10
деци	д	d	10^{-1}
санти	с	c	10^{-2}
мілі	м	m	10^{-3}
мікро	мк	μ	10^{-6}
нано	н	n	10^{-9}
піко	п	p	10^{-12}
фемто	ф	f	10^{-15}
атто	а	a	10^{-18}

АТОМНА ОДИНИЦЯ МАСИ І ПЕРЕХІД ВІД МАСИ ДО ЕНЕРГІЇ

Атомна маса ізоотопу ^{12}C рівна 12 (точно).

Атомна одиниця маси (а. о. м.) рівна $1/12$ атомної маси ^{12}C , тобто $1,66057 \times 10^{-27}$ кг.

Коефіцієнти переходу від маси до енергії

1 а. о. м. відповідає $1,49244 \times 10^{-10}$ Дж (=931,502 MeV)

1 кг відповідає $8,98755 \times 10^{16}$ Дж (=5,60954 $\times 10^{29}$ MeV)

СПІВВІДНОШЕННЯ МІЖ ОДИНИЦЯМИ ВИМІРЮВАННЯ І ЗНАЧЕННЯ ВЕЛИЧИН, ЯКІ ЧАСТО ЗУСТРІЧАЮТЬСЯ

1 ерг = 10^{-7} Дж

1 термохім. кал (калтх) = 4,18400 Дж

1 мм рт. ст. = 133,3 Па

1 атм = $1,01325 \times 10^5$ Па (Н/м²)

1 Д = $3,33564 \times 10^{-30}$ Кл \times м

1 м⁻¹ відповідає 0,11972 кДж/моль

1 еВ відповідає 96,485 кДж/моль

Газова постійна R = $8,31441$ Дж/(К \times моль) = $1,98717$ кал/(К \times моль) = $8,2057 \times 10^{-2}$ л \times атм/(К \times моль)

$2,303R$ = 19,148 Дж/(К \times моль)

hc/k = $1,43878 \times 10^{-2}$ м \times К

k/h = $2,083 \times 10^{10}$ с⁻¹ \times К¹ (на 1 молекулу)

$lg(k/h)$ = 10,3187

$$ek/h = 5,662 \times 10^{10} \text{ с}^{-1} \times \text{К}^{-1} \text{ (на 1 молекулу)}$$

$$\lg(ek/h) = 10,753$$

Величина	T, К			
	273	298	323	373
RT , кДж/моль	2269,7	2477,6	2685,4	3101,1
$(kT/h) \times 10^{-12}$, с ⁻¹	5,687	6,207	6,728	7,770
$\lg(kT/h)$	12,755	12,793	12,828	12,887
$(ekT/h) \times 10^{-13}$, с ⁻¹	1,546	1,687	1,829	2,112
$\lg(ekT/h)$	13,189	13,227	13,262	13,325

Зміст

Конспекти лекцій	3
Тема 1. Основні поняття термодинаміки	4
Тема 2. Термохімія.	8
Тема 3. Другий закон термодинаміки.	10
Тема 4. Хімічна кінетика	13
Тема 5. Термодинаміка рівноваги	17
Тема 6. Колігативні властивості розчинів	18
Тема 7. Поверхневі явища. Адсорбція.	28
Тема 8. Електрохімія	30
Тема 9. Корозія металів.	33
Практикум	37
Правила з техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії	38
Лабораторна робота №1. Основні поняття термодинаміки.	42
Лабораторна робота №2. Визначення теплоти розчинення кристалічних речовин.	44
Лабораторна робота №3. Визначення теплового ефекту при змішуванні рідин.	48
Лабораторна робота №4. Визначення теплового ефекту реакції нейтралізації.	52
Лабораторна робота № 5. Визначення зміни ентропії при нагріванні й плавленні олова.	55
Лабораторна робота № 6. Вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість реакції	62
Лабораторна робота № 7. Вплив температури на швидкість хімічних реакції	67
Лабораторна робота № 8. Визначення константи швидкості і енергії активації омилення етилацетату.	73
Лабораторна робота № 9. Зміна швидкості хімічної реакції у присутності каталізаторів.	77
Лабораторна робота №10. Вивчення хімічної рівноваги гомогенної реакції.	81
Лабораторна робота №11. Побудова діаграми взаємної розчинності двох рідин.	87
Лабораторна робота №12. Розчини.	92
Лабораторна робота №13. Вимірювання адсорбції оцтової кислоти на поверхні активованого вугілля	96
Лабораторна робота №14. Іонообмінна адсорбція .	104
Лабораторна робота №15. Електроліз.	106
Лабораторна робота №16. Визначення напруги розкладання розчинів електролітів .	112
Лабораторна робота №17. Корозія металів у воді і у водних розчинах.	119
Тематика індивідуальних навчально-дослідних завдань	126
Література	128
Додатки	129