

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторних робіт з дисципліни

«ФІЗИЧНА ХІМІЯ»

(для здобувачів вищої освіти спеціальності

133 – «Галузеве машинобудування»)

(Електронне видання)

ЗАТВЕРДЖЕНО

на засіданні кафедри

хімії та охорони праці

Протокол № 5 від 22.01.2021р

Сєвєродонецьк 2021

УДК 574.2:57.03 (477)(07)

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Фізична хімія» (для здобувачів вищої освіти спеціальності 133 – Галузеве машинобудування) (Електронне видання) / Уклад. Р.Г. Заїка, О.В. Любимова-Зінченко, О.А. Полякова–Сєвєродонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2021 – 43с.

Методичні вказівки, що пропонуються містять завдання навчальної дисципліни, основні компетенції, які формуються при вивченні дисципліни, теоретичні відомості та лабораторні роботи з розділів хімічної термодинаміки, фазових рівноваг та розчинів і хімічної кінетики.

Представлені методичні вказівки є необхідною складовою навчального процесу, допомагають в організації самостійної роботи здобувачів вищої освіти, сприяють кращому засвоєнню фізичної хімії і можуть бути рекомендовані до використання в початковому процесі.

Можуть використовуватися здобувачами вищої освіти як денної, так і заочної форм навчання.

Укладачі:

Р.Г. Заїка, к.т.н., доц.,

О.В. Любимова-Зінченко к.т.н., доц.,

О.А. Полякова, зав.навч.лаб.

Рецензент:

П.Й. Єлисеєв, к.т.н., доц.

ЗМІСТ

1 Загальні відомості	3
1.1 Мета лабораторного практикуму	3
1.4. Обробка результатів та оформлення звіту	3
1.5. Захист звіту	3
1.6 Техніка безпеки під час виконання лабораторних робіт	3
1.7 Література, рекомендована для підготовки до лабораторних занять	3
2 Хімічна термодинаміка.	3
2.1 Теоретичні відомості.	3
2.2 Визначення теплоти розчинення солі та теплоти утворення кристалогідрату (Лабораторна робота 1)	3
2.3 Вивчення рівноваги гомогенної реакції у розчині (Лабораторна робота № 2)	3
3.1 Теоретичні відомості	3
3.2 Кріометрія (Лабораторна робота 3)	3
4 Хімічна кінетика	3
4.1 Теоретичні відомості	3
4.2 Вивчення кінетики реакції гідролізу сахарози (Лабораторна робота 4)	3
4.3 Визначення швидкості реакції йодування ацетону (Лабораторна робота 5)	3
4.4 Визначення порядку хімічної реакції, яка відбувається у розчині (Лабораторна робота 6)	3
Додаток А - Форма звіту	3

1 Загальні відомості

1.1 Мета лабораторного практикуму

Мета лабораторного практикуму з фізичної хімії полягає у знайомстві з найважливішими експериментальними методами фізико-хімічних досліджень, надбанні студентами навичок експериментальної роботи: уміння планувати послідовність дій при виконанні експерименту, правильно здійснювати вимірювання, фіксувати результати вимірювань згідно з вимогами до оформлення результатів експерименту, уміння обробляти результати вимірювань, користуючись аналітичними та графічними методами, робити висновки, щодо отриманих результатів експериментів, уміння оцінювати можливості різних методів досліджень у виконанні поставленої задачі, застосовувати результати для інших розрахунків.

У лабораторному практикумі представлені роботи з розділів хімічної термодинаміки, фазових рівноваг та розчинів і хімічної кінетики.

Лабораторний практикум складається з підготовки до лабораторної роботи, отримання допуску, безпосереднього виконання лабораторної роботи, обробки результатів, захисту звіту про лабораторну роботу. Кожен з етапів має свої особливості, завдання та форми контролю.

1.2 Отримання допуску до виконання лабораторної роботи

Для виконання кожної лабораторної роботи студент повинен отримати допуск за позитивними результатами контрольних заходів та співбесіди з викладачем з таких питань:

- мета експерименту;
- теоретичні засади досліджень (закон, рівняння, параметри, які вимірюють);
- метод, який використовується для вимірювання;
- обладнання, прилад, який буде використовуватися;
- план виконання експерименту (письмово);
- інформація, яка буде зафіксована під час виконання експерименту в лабораторному журналі і її форма (таблиці);
- походження можливих похибок та заходи щодо їх зменшення;
- метод обробки результатів вимірювань, які будуть отримані (обґрунтування розрахункових формул).

Під час співбесіди студент має користуватись особистим лабораторним журналом (у звичайному зошиті) з титульним листом відповідно до додатку А. Відмітку про допуск викладач реєструє відповідно до додатку Б на початку звіту за лабораторну роботу. Оцінка допуску до кожної лабораторної роботи є результатом поточного контролю рівня засвоєння студентом навчального матеріалу дисципліни.

1.3. Виконання лабораторної роботи

Студент має право приступити до виконання лабораторної роботи лише при отриманні допуску.

Під час виконання експерименту результати вимірювань студент повинен одразу фіксувати в особистому лабораторному журналі у відповідних таблицях.

Якщо студент порушує правила техніки безпеки при роботі в навчальній хімічній лабораторії, він усувається від виконання роботи і для продовження лабораторного практикуму повинен пройти повторний інструктаж з техніки безпеки.

Після завершення роботи в лабораторії студент зобов'язаний здати робоче місце викладачу (або інженеру кафедри, який відповідає за навчальну лабораторію). Робоче місце і посуд мають бути чистими, прилади непошкодженими.

1.4. Обробка результатів та оформлення звіту

Обробку отриманих результатів вимірювань студент виконує самостійно і фіксує її у звіті про лабораторну роботу. Звіт повинен містити:

1. Ціль роботи.
2. Короткий план проведення експерименту.
3. Схеми приладів чи установок, за допомогою якої проводиться робота.
4. Умови виконання роботи (назви речовин, концентрація, температура, тиск тощо).

5. Результати вимірювань, розрахунки (Рівняння повинні бути наведені у загальному вигляді та з підставленими даними. Результати досліджень і розрахунків повинні бути зведені у відповідній таблиці).

6. Графічну обробку експериментальних даних. (Графіки повинні виконуватися на міліметровому папері). На ось ординат наноситься функція, на ось абсцис – аргумент. Осі повинні мати позначки, а також найменування одиниць вимірювання. На осі наноситься десятинна шкала згідно масштабу. При розмітці осей слід використовувати не дослідні, а округлені та рівновіддалені значення X та Y у межах експерименту. Крива повинна займати приблизно усе поле креслення. Координати експериментальних точок наносять вельми тоненько і обводять кружком, квадратиком чи трикутником або помічають хрестиком. За експериментальними точками проводять усереднюючу криву. Точки, які випали, не використовуються, але показуються. На аркуші, де виконаний графік, повинно бути позначено: назва графіка, об'єкт дослідження, номер роботи, прізвище студента.

Наприкінці звіту слід зробити висновок з аналізом отриманих результатів.

1.5. Захист звіту

Захист повністю оформленого звіту про кожну лабораторну роботу здійснюється у формі співбесіди (або письмово) за наступними пунктами:

- яким саме чином була здійснена ціль, поставлена у лабораторній роботі;
- оцінка точності отриманих результатів;
- використання отриманих результатів для запропонованих викладачем розрахунків.

1.6 Техніка безпеки під час виконання лабораторних робіт

Студент допускається до роботи в навчальній хімічній лабораторії лише після проходження інструктажу з техніки безпеки. Нижче наведені основні положення з техніки безпеки при виконанні лабораторних робіт з фізичної хімії, які передбачені робочою навчальною програмою.

1.6.1. Користуватися лише хімічним посудом, застосовувати штативи. Посуд перед застосуванням промивати дистильованою водою.

1.6.2. Запобігати попаданню реактивів на шкіру та слизову оболонку. В разі попадання розчину кислоти промити спочатку великою кількістю проточної водопровідної води, а потім розчином соди; при попаданні розчину луги – після промивання водою обробити розчином борної кислоти. В разі опіку шкіри обробити розчином перманганату калію.

1.6.3. Бути обережним при роботі зі склом. У випадку, коли скляний посуд розбився, збирати осколки за допомогою ганчірки, віника та совка.

1.6.4. Для візуального спостереження посуд (піпетку, бюретку) слід держати перед собою на рівні очей.

1.6.5. Відбирати розчини із склянок чистими сухими піпетками. Не повертати у склянки невикористаний надлишок розчину.

1.6.6 При відборі невеликої кількості рідини слід користуватися піпеткою з гумовою грушею

1.6.7 Роботу з леткими рідинами проводять тільки у витяжній шафі; голову слід тримати поза витяжною шафою.

1.6.8. Під час роботи з електричними приладами не торкатись електричних проводів, ламп, не намагатися розібрати прилад. В разі необхідності вмикати та вимикати прилади з розетки, тримаючи вилку (а не шнура).

1.6.9. Під час роботи з оптичними приладами обережно поводитись з кюветами, оберігати прилад від ударів та попадання води. Для видалення вологи з поверхні кювет та призм рефрактометру слід обережно промокнути фільтрувальним папером.

1.6.10. Не класти та не ставити на прилади посуд, зошити, папір, тощо.

1.6.11 Обережно поводитися з термометрами, особливо з термометром Бекмана. У випадку, коли термометр розбився, негайно повідомити про це інженера кафедри, щоб провести заходи з демеркурізації приміщення.

1.6.12 В разі будь-яких сумнівів щодо нормальної роботи приладів негайно зупинити роботу і повідомити викладача або інженера кафедри, якій відповідає за навчальну лабораторію.

1.7 Література, рекомендована для підготовки до лабораторних занять

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия - М.:Высшая школа, 1999.
2. Физическая химия /Под. Ред. К.С. Краснова - М.: Высшая школа, 1995, Кн.1.
3. Практические работы по физической химии /Под ред. К.П. Мищенко и др. – Л.: Химия, 1982.
4. Практикум по физической химии /Под ред. И.В. Кудряшова М.: Высшая школа, 1986.
5. Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. А.А. Равделя, Мищенко К.П., Л.: Химия, 1983, - 231с.
6. Голиков Г.А. «Руководство по физической химии», М.: Высшая школа, 1982, - 384с.
7. Лебідь В.І. Фізична хімія – Харків: Фоліо, 2005, - 478 с.
8. Семененко С.В., Потапенко Е.В. Фізична та колоїдна хімія. – Луганськ, «Ноулідж», 2013, - 339 с.

2 Хімічна термодинаміка.

2.1 Теоретичні відомості.

З першого закону термодинаміки

$$Q = \Delta U + p\Delta V \quad (1)$$

впливає, що для процесів, які не супроводжуються корисною роботою (а тільки роботою проти зовнішніх сил, тобто роботою зміни об'єму) і відбуваються в умовах постійного тиску ($P = \text{const}$), зміна ентальпії, викликана здійсненням процесу за указаних умов, дорівнює теплоті процесу:

$$\Delta H = Q_p \quad (2)$$

Аналогічний висновок впливає для процесів, які відбуваються в умовах постійного об'єму ($V = \text{const}$) стосовно зміни внутрішньої енергії:

$$\Delta U = Q_v \quad (3)$$

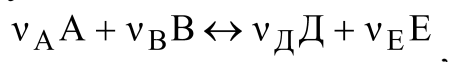
Таким чином в ізобарних та ізохорних процесах теплота придбає властивості функцій стану, тобто кількість її не залежить від шляху процесу, а залежить тільки від вихідного та кінцевого стану системи (закон Гесса). Це дає змогу визначити зміну ентальпії таких стадій процесу, в котрих це важко зробити шляхом безпосереднього експерименту. До таких процесів належать, наприклад, процеси, які відбуваються надто повільно і зокрема утворення кристалогідратів.

Відповідь на запитання щодо напрямку самодовільного процесу можна одержати на підставі другого закону термодинаміки, згідно з яким такі процеси наближають систему до стану рівноваги.

Якщо процес відбувається в неізолюваній системі, критерієм, який визначає напрям самодовільного процесу, є позитивна корисна робота. У хімічній практиці найважливішими (найпоширенішими) є ізобарно-ізотермічні процеси ($P, T = \text{const}$).

За таких умов корисна робота здійснюється за рахунок втрати вільної енергії Гіббса. Таким чином, саме втрата вільної енергії Гіббса визначає напрям самодовільного процесу, в тому числі і хімічної реакції.

Хімічну реакцію у загальному вигляді можна записати як:



де: A, B, D, E – реагенти;

$\nu_A, \nu_B, \nu_D, \nu_E$ - стехіометричні коефіцієнти.

Зміну енергії Гіббса внаслідок того, що реагенти з вихідними активностями a_i (концентраціями), які не пов'язані термодинамічними передумовами, а можуть бути будь-якими, вступають у хімічну взаємодію, і частково перетворюються на продукти реакції, внаслідок чого в реакційній системі встановлюється хімічна рівновага, і активності досягають рівноважних значень a_i , можна висловити рівнянням ізотерми хімічної реакції:

$$\Delta G_{R,T} = -RT \cdot \ln \frac{a_D^{v_D} \cdot a_E^{v_E}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} + RT \cdot \ln \frac{a_D^{/v_D} \cdot a_E^{/v_E}}{a_A^{/v_A} \cdot a_B^{/v_B}} \quad (3)$$

З іншого боку зміну вільної енергії Гіббса можна висловити як різницю між енергією Гіббса кінцевих продуктів та вихідних речовин. Якщо вихідні активності реагентів відповідають рівноважним, то $\Delta G = 0$, і реакція не відбувається, тобто перебіг реакції у прямому і зворотному напрямку однаково ймовірний.

Якщо у вихідному стані реагенти перебувають у своїх стандартних станах, тобто активності кожного з них дорівнює 1 ($a_i^0=1$), $\Delta G_T = \Delta G_T^0$, і тоді

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln \frac{a_D^{v_D} \cdot a_E^{v_E}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \quad (5)$$

Оскільки ΔG_T^0 залежить тільки від температури, то при температурі T

$$\ln \frac{a_D^{v_D} \cdot a_E^{v_E}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} = \text{const}$$

а відтак сталим є при температурі T і співвідношення рівноважних термодинамічних активностей:

$$\frac{a_D^{v_D} \cdot a_E^{v_E}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} = K_T^0 \quad (6)$$

де: K_T^0 - термодинамічна константа рівноваги хімічної реакції.

Якщо реакція відбувається у розведених розчинах можна користуватися практичною константою рівноваги, яка висловлюється через співвідношення рівноважних концентрацій:

$$K_C = \frac{C_D^{v_D} \cdot C_E^{v_E}}{C_A^{v_A} \cdot C_B^{v_B}} \quad (7)$$

У цьому випадку

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_C + RT \cdot \ln \frac{C_D^{/v_D} \cdot C_E^{/v_E}}{C_A^{/v_A} \cdot C_B^{/v_B}} \quad (8)$$

де: C'_A, C'_B, C'_E, C'_D - концентрація реагентів у вихідному стані.

Таким чином зміна енергії Гіббса, а звідси і напрям хімічної реакції, залежить від співвідношення вихідних та рівноважних активностей реагентів.

Вплив температури на константу рівноваги хімічної реакції описується рівнянням ізобари реакції. Для реакції, яка перебігає у розчині, воно набуває вигляд:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (9)$$

де: ΔH – тепловий ефект реакції.

Для невеликого інтервалу температур, коли можна вважати тепловий ефект реакції сталим і незалежним від температури, рішення рівняння (7) приводить до співвідношення:

$$\ln \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} = \frac{\Delta H \cdot (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1} \quad (10)$$

де: K_{C_1}, K_{C_2} - константа рівноваги при температурі T_1 та T_2 відповідно.

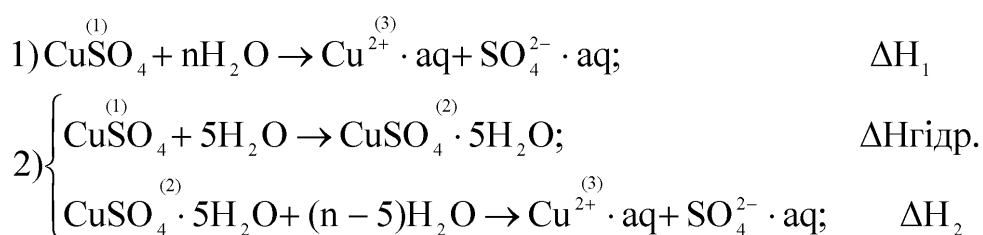
Останнє співвідношення використовують для визначення теплового ефекту реакції.

2.2 Визначення теплоти розчинення солі та теплоти утворення кристалогідрату (Лабораторна робота 1)

Мета роботи: знайомство з калориметричним методом визначення теплових ефектів; визначення теплоти розчинення солі та теплоти утворення кристалогідрату із безводної солі та води.

2.2.1 Обґрунтування запропонованої методики експерименту

Процес гідратуутворення супроводжується тепловим ефектом. Але досліджувати цей процес за допомогою безпосереднього вимірювання параметрів, які його характеризують, складно через невелику швидкість перебігу. На підставі закону Гесса теплоту утворення кристалогідрату можна визначити як різницю між теплотами розчинення безводної солі та її кристалогідрату. Розчин заданої концентрації можна отримати двома шляхами:



Кількість теплоти, що супроводжує розчинення безводної солі (CuSO_4) і кристалогідрату ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), можна визначити достатньо точно, так як ці процеси протікають до кінця. На підставі закону Гесса зміна ентальпії переходу із стану (1) в стан (2), або теплоту розчинення безводної солі можна висловити як суму змін ентальпій переходу із стану (1) в стан (2), тобто теплоти утворення кристалогідрату і зміни ентальпії переходу із стану (2) в стан (3) $\Delta H_1 = \Delta H_{\text{гидр.}} + \Delta H_2$ (теплоти розчинення кристалогідрату). Тоді теплота утворення кристалогідрату $\Delta H_{\text{гидр.}} = \Delta H_1 - \Delta H_2$. Теплоти розчинення можна визначити калориметричним методом.

Докладніше про це в літературі: [1] с.59-72, [2] с. 220-234, [3] с. 44-58, [9] с. 13-25.

2.2.2 Виконання експерименту

2.2.2.1 Опис калориметричної установки

Прилади, за допомогою яких виконують термохімічні вимірювання, називають калориметрами. Для визначення теплоти розчинності солі можна скористуватися калориметром з електронагрівом. Калориметрична установка зображена на рисунку 1. Калориметричною посудиною служить стакан (1) ємністю 500см^3 . Стакан, обладнаний кришкою (2) із текстоліту або іншого матеріалу, який погано проводить тепло. У кришці калориметра є ряд отворів для мішалки (3), електронагрівача (4), термометра (5) і пробірки (6). Як електронагрівач використовується спіраль, яка живиться від випрямувача ВС-24М. Сила струму, що подається на електронагрівач, контролюється за допомогою амперметра (7).

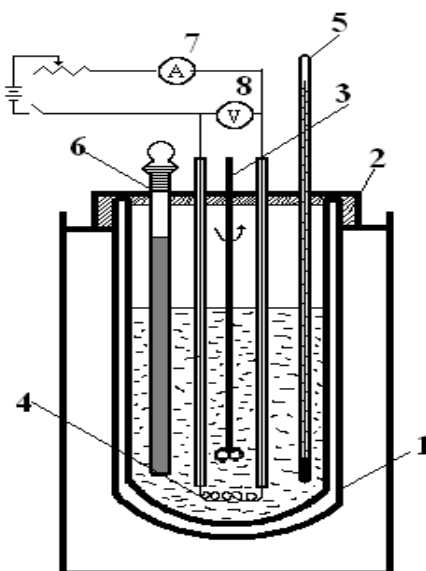


Рисунок 1 – Схема калориметра

2.2.2.2 Визначення сталої калориметра

Для визначення теплового ефекту процесу, який відбувається у калориметрі необхідно знати так звану сталу калориметра “К”, величину, яка є сумою теплоємностей усіх частин приладу:

$$K = \sum m_i c_i, \quad (1)$$

де m_i – маса окремих частин, тобто стакан, мішалки, пробірки з сіллю, термометра і води (або іншої рідини), що приймають участь у теплообміні.

c_i , - їх питомі теплоємності

За фізичним змістом “К” це кількість теплоти, необхідне для нагрівання калориметра на 1К. При підвищенні температури на “ Δt ” градусів кількість теплоти розраховують за формулою:

$$Q = K \cdot \Delta t \quad (2)$$

Теплоту (Q) висловлюють у джоулях (Дж).

Роботу з експериментального визначення сталої калориметра виконують у такому порядку. Через отвір у кришці калориметра заливають 500см³ дистильованої води, тобто таку кількість, яка забезпечить незалежність визначеної теплоти від подальшого розведення. На технічних терезах у пробірці з притертою пробкою беруть наважку безводної солі (згідно завдання викладача) кількістю 0,05М с точністю до 0,01г. Пробірку встановлюють у кришці калориметра для термостатування. Після цього, повернувши мішалку вручну і впевнившись у тому, що вона не торкається частин калориметра, включають електродвигун (живлення через ЛАТР). Перемішування необхідне для прискорення процесу розчинення та рівномірного розподілу тепла по усьому об’єму розчину.

Через 1-2 хвилини починають реєстрацію температури, яку записують через кожну хвилину протягом 5-7 хвилин (підготовчий період). Потім включають електронагрівач (відмітивши час включення) і швидко встановлюють за допомогою амперметра силу струму 1,5А. Значення опору спіралі електронагрівача приведено на робочому місці. Реєстрацію температури не припиняють протягом всього періоду нагрівання води у калориметрі (головний період). Після 5 хвилин нагрівання електронагрівач відключають, а спостереження за температурою продовжують ще 5-7 хвилин (заклучний період). Данні виміру вносять до таблиці 2.2.2.2.1

2.2.2.3 Визначення параметрів процесу розчинення солі

Для визначенні теплоти розчинення солі, як і в п. 2.2.2.2, протягом підготовчого періоду також спостерігають температуру в калориметрі (5 хвилин). У цій роботі заключний період досліду з визначення сталої калориметра може служити підготовчим періодом досліду з визначення теплоти розчинення солі.

Після останнього вимірювання температури висипають сіль у воду (на 16-й хвилині) і продовжують реєстрацію температури. За звичай, процес розчинення солі перебігає протягом 2-3 хвилин (головний період). Після розчинення солі продовжують вимірювання температури протягом 5-7 хвилин (заклучний період). Показання термометра записують у ту ж саму таблицю, що і в п. 2.2.2.2 і наносять на той же графік (рисунок 2).

Після закінчення досліду (з допомогою інженера, який відповідає за навчальну лабораторію) виливають рідину з калориметричного стакана і готуються до визначення теплоти розчинення кристалогідрату.

Для цього наважку водної солі беруть такою, щоб у ній утримувалось 0,05M безводної солі, а у калориметр заливають таку кількість води, яка разом з водою, що утримується у кристалогідраті складала б 500см^3 .

Пробірку з наважкою кристалогідрату встановлюють у кришці калориметра і повторюють описаний вище дослід: спочатку визначають сталу калориметра у новому досліді, а потім зміну температури при розчиненні кристалогідрату " Δt_2 ". Показання термометра теж записують у таблицю 2.2.2.2.1.

Таблиця 2.2.2.2.1 - Результати експерименту

Час, хвилини		Період										
		Підготовчий						1 головний				
		До включення нагрівача						В період нагрівання				
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура, °C	I дослід											
	II дослід											

Час, хвилини		Період										
		Заключний (підготовчий II)					II головний		Заключний			
		Після відключення нагрівача					Розчинення солі		Після розчинення солі			
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Температура, °C	I дослід											
	II дослід											

2.2.3 Обробка результатів вимірювань

За результатами експерименту будують графік, відміряючи на осі абсцис час (від першої до останньої хвилини експерименту), а на осі ординат температуру так, щоб відобразити обидва головні періоди. Оскільки зміна температури протягом головного періоду може бути незначною, точне визначення її проводять графічним методом, екстраполюючи перебіг температури допоміжних періодів на середину головного періоду. Точне визначення зміни температур, яке відбувається протягом головного періоду показана на рисунку 2.

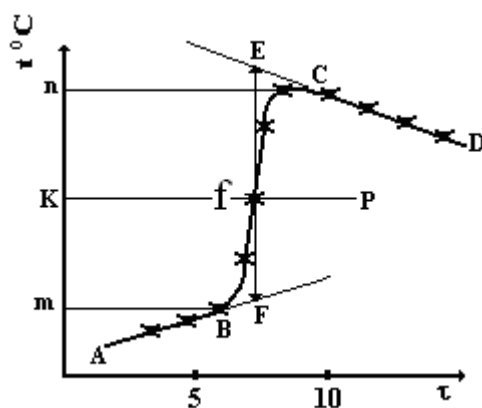


Рисунок 2 – Визначення зміни температури в ході калориметричного дослідження ($f = \Delta t$)

За графіком спочатку встановлюють зміну температури, яка відбулася внаслідок нагрівання калориметричної системи Δt (перший головний період) і використовують її для визначення сталої калориметра. Оскільки теплота, одержана калориметричною системою, за законом Джоуля-Ленца:

$$Q = I^2 R \tau, \quad (3)$$

де: I - сила струму, А;

R – опір спіралі електронагрівача, Ом;

τ - час проходження струму, с.

Сталу калориметра визначають за формулою:

$$K = \frac{Q}{\Delta t} \quad (4)$$

Після цього за графіком встановлюють зміну температури, яка відбулася у результаті розчинення солі Δt_1 (другий головний період) і розраховують теплоту розчинення солі за формулою:

$$\Delta H_1 = \frac{K_1 \cdot \Delta t_1 \cdot M_1}{m_1}, \quad (5)$$

де: M_1 – молекулярна маса солі, г/моль;

m_1 - маса розчиненої солі, г.

За результатами дослідження з водною сіллю будують другий графік, який аналогічно використовують для визначення сталої калориметра і теплоти розчинення водної солі. Теплоту розчинення водної солі розраховують за формулою (5):

$$\Delta H_2 = \frac{K_2 \cdot \Delta t_2 \cdot M_2}{m_2}. \quad (6)$$

Теплоту утворення кристалогідрату розраховують на підставі закону Гесса за формулою:

$$\Delta H_{\text{ГДР}} = \Delta H_1 - \Delta H_2. \quad (7)$$

2.2.4 Аналіз результатів (висновок)

Висновок повинен висвітлювати такі питання:

- яку характеристику і для якої речовини було встановлено внаслідок виконання роботи і обробки отриманих результатів;
- яким методом було визначено теплоти розчинення солей і які параметри вимірювались під час дослідження процесу розчинення солей;
- про що свідчить знак і величини визначених характеристик;
- яке значення має кількість води, у якій розчиняли сіль під час досліду.

2.3 Вивчення рівноваги гомогенної реакції у розчині (Лабораторна робота № 2)

Мета роботи: експериментальне визначення константи рівноваги реакції:



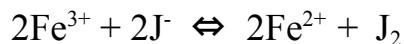
яка перебігає у водному середовищі, при двох температурах; визначення середнього для дослідженого інтервалу температур теплового ефекту реакції.

2.3.1 Обґрунтування запропонованої методики експерименту

Стан хімічної рівноваги характеризується такими ознаками:

- склад хімічної системи з перебігом часу при постійних зовнішніх умовах не змінюється;
- якщо система, що знаходиться у рівновазі, буде виведена з цього стану внаслідок зовнішнього впливу, то з припиненням його дії вона повернеться до рівноважного стану.

В даній роботі особливості хімічної рівноваги досліджуються на прикладі окисно-відновної реакції, яку в іонно-молекулярній формі можна записати так:



Практична константа рівноваги цієї реакції, висловлена через рівноважні концентрації:

$$K_c = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{J}_2}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot C_{\text{J}^-}^2} \quad (1)$$

Концентрацію реагентів в будь який момент часу від початку такої реакції можна визначати титриметричним методом, відтитровуючи йод, який виділяється внаслідок реакції, розчином тіосульфату натрію.

Докладніше про це в літературі: [1] с.108-127; [2] с.271-288; [4] с.255-257; [9] с.43-51.

2.3.2 Виконання експерименту

Для проведення досліду необхідно взяти чотири колбочки з притертими пробками місткістю 100 см³. Пронумерувавши колби, налити в них 0,03М розчини FeCl₃ і KJ (з відомими титрами) у кількостях, що вказані нижче.

Розчин	Колба 1	Колба 2	Колба 3	Колба 4
FeCl ₃	50 см ³	-	55 см ³	-
KJ	-	50 см ³	-	45 см ³

Після цього колби розташувати у водяному термостаті, який має температуру 20°C (або іншу температуру за вказівкою викладача) на 25-30 хвилин. Тим часом приготувати для титрування вісім конічних колб, місткістю 100см³. У кожную налити 30см³ дистильованої води і поставити для охолодження на лід. Через 25-30 хвилин термостатування злити разом розчини колб 1 і 2, а через 10 хвилин після цього – розчини колб 3 і 4. Момент змішування відмітити за годинником. Колби щільно закрити пробками і знову встановити у термостаті. Через 25 хвилин від моменту змішування з кожної колби, не виймаючи її з термостату, відібрати піпеткою 10 см³ розчину і злити його до колби для титрування з охолодженою водою.

За час відбору проби вважати момент зливання розчину з піпетки у колбу для титрування. Час відбору проби відмічати з точністю до 1 хвилини. Зразу ж після відбору проби титрують йод, що виділився внаслідок реакції, 0,015М розчином натрію тіосульфату з відомим титром. Розчин натрію тіосульфату прибавляють до блідо-жовтого забарвлення. Потім додають декілька крапель крохмалю і продовжують титрувати розчином натрію тіосульфату до зникнення синього забарвлення розчину. Світло-синє забарвлення розчину, що з'являється через деякий час після титрування, не враховується. Піпетку перед відбором проби споліскують розчином, який досліджується. Відбір проб і титрування слід періодично повторювати до встановлення рівноваги досліджуваної реакції. Інтервал часу між послідовними відборами залежить від температури досліду і може коливатися у межах 10-30 хвилин. Якщо один із дослідів проводиться при температурі приміщення, то розчини вихідних речовин можна не термостатувати перед зливанням. Дослід можна закінчувати, якщо об'єм натрію тіосульфату, витрачений на титрування йоду у двох послідовно взятих пробах, однаковий. Цей об'єм і використовується для розрахунку рівноважних концентрацій.

Експериментальні дані заносять до таблиці 2.3.2.1.

Таблиця 2.3.2.1 - Результати експерименту

Температура досліду $t_1 =$ °C

№ проби	Колба 1		Колба 3	
	Час відбору проби	Об'єм натрію тіосульфату на титрування, см ³	Час відбору проби	Об'єм натрію тіосульфату на титрування, см ³

2.3.3 Обробка результатів вимірювань

На підставі експериментальних даних провести розрахунок практичної константи рівноваги K_C за формулою (1) окремо для двох розчинів при температурі досліду.

Рівноважні та початкові концентрації розраховують таким способом:

Рівноважна концентрація йоду:

$$C(I_2) = C(Na_2S_2O_3) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{V_1}{V_2},$$

де: $C(Na_2S_2O_3)$ - молярна концентрація розчину натрію тіосульфату, моль/л;

V_1 - об'єм натрію тіосульфату, використаного на титрування йоду у момент рівноваги, см³;

V_2 - об'єм взятої для титрування проби, см³.

Концентрація іонів Fe^{2+} дорівнює подвійній концентрації йоду, оскільки за рівнянням реакції утворюється одна молекула йоду та два іона Fe^{2+} , так що, $C(Fe^{2+}) = 2C(I_2)$.

Концентрація Fe^{3+} при рівновазі дорівнює різниці між початковою концентрацією іонів Fe^{3+} та рівноважною концентрацією Fe^{2+} , оскільки з рівняння реакції випливає, що приріст концентрації Fe^{2+} дорівнює зменшенню концентрації Fe^{3+} , тобто:

$$C(Fe^{3+}) = C^{поч}(FeCl_3) - C(Fe^{2+})$$

або:

$$C(Fe^{3+}) = C^{поч}(FeCl_3) - 2C(I_2)$$

Початкова концентрація $FeCl_3$ визначається на підставі молярної концентрації вихідного розчину і ступеня розведення його при змішуванні розчинів:

$$C^{поч}(FeCl_3) = C^0(FeCl_3) \cdot \frac{a}{a+b}$$

де: $C^0(FeCl_3)$ - молярна концентрація вихідного розчину $FeCl_3$, моль/л;

a, b - об'єми розчинів $FeCl_3$ та KI , відповідно взяті для проведення реакції.

Рівноважна концентрація іонів I^- визначається аналогічно концентрації розчину $FeCl_3$

$$C(I^-) = C^{поч}(KI) - 2C(I_2)$$

$$C^{\text{поч}}(\text{KI}) = C^0(\text{KI}) \cdot \frac{a}{a+b}$$

де: $C^0(\text{KI})$ – молярна концентрація початкового розчину KI, моль/л.

У такій же послідовності проводять обробку результатів досліду при іншій температурі (наприклад 35°C).

Результати розрахунків заносять до таблиці 2.3.3.1.

Таблиця 2.3.3.1 - Результати розрахунків

Речовина	Початкова концентрація при $t_1 = \text{ }^\circ\text{C}$		Рівноважна концентрація при $t_1 = \text{ }^\circ\text{C}$	
	Колба		Колба	
	1	3	1	3
Fe^{3+}				
I^-				
Fe^{2+}				
I_2				

Після цього слід визначити середню константу рівноваги для кожної з двох температур як середнє арифметичне з двох дослідів.

На підставі отриманих констант рівноваги, скориставшись рівнянням ізобари хімічної реакції визначити середній для цього інтервалу температур тепловий ефект реакції за формулою:

$$\Delta H = \frac{RT_1T_2 \cdot \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}}{T_2 - T_1} \quad (2)$$

де: K_{T_1}, K_{T_2} - константи рівноваги реакції, які вимірювалися при температурі T_1 і T_2 відповідно;

R – універсальна газова стала, $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$.

2.3.4 Аналіз результатів (висновок)

Висновок має містити відповіді на такі запитання:

- які термодинамічні параметри і для якої реакції було визначено в роботі;
 - яким методом проведено дослідження;
 - які факти свідчать про те, що в ході експерименту був досягнутий стан хімічної рівноваги;
 - яким методом було оброблено експериментальні результати;
 - чи залежить константа рівноваги реакції, яка досліджувалась, від вихідних концентрацій реагентів;
 - як впливає температура на рівновагу реакції, яка досліджується.
- 3 Фазові рівноваги та розчини неелектролітів

3.1 Теоретичні відомості

Термодинамічна система, яка складається із різних за своїми фізико-хімічними властивостями частин, розмежованих поверхнями розділу, називається гетерогенною. Кожна гетерогенна система складається із декількох окремих частин. Фаза є частиною гетерогенної системи, яка має однакові фізичні властивості в будь-якому елементі об'єму та обмежена поверхнею розділу.

Гетерогенна система знаходиться у стані рівноваги за умови рівності температури, тиску та хімічного потенціалу кожного із компонентів у рівноважних фазах, тобто

$$\begin{aligned}T^I &= T^{II} = \dots = T^{\Phi} \\P^I &= P^{II} = \dots = P^{\Phi} \\ \mu_i^I &= \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^{\Phi}\end{aligned}\tag{1}$$

З умови рівноваги фаз для однокомпонентної системи випливає зв'язок між тиском насиченої пари і температурою кипіння, який висловлюється рівнянням Клапейрона - Клаузіуса:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2}\tag{2}$$

де: P – тиск насиченої пари;

T – температура кипіння;

ΔH – теплота випаровування.

У невеликому інтервалі температур можна припустити, що теплота випаровування не залежить від температури. Тоді при інтегруванні рівняння (2) можна отримати:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT} + \text{const}$$

або:

$$\ln P = \frac{B}{T} + A\tag{3}$$

де: $B = -\Delta H_{\text{вип}}/R$; $A = \text{const} = \Delta S_{\text{вип}}/R$.

При інтегруванні рівняння (2) у межах від P_1 до P_2 і від T_1 до T_2 можна отримати:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{вип}} \cdot (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}\tag{4}$$

Рівняння (4) можна використовувати для визначення теплоти випаровування.

В двохкомпонентних системах, які містять леткі компоненти з близькими властивостями із умови рівноваги між рідиною і парою, впливає зв'язок між тиском

насиченої пари компонента над розчином і його вмістом у розчині, який висловлюється законом Рауля:

$$\begin{aligned} P_1 &= P_{01} \cdot X_1 \\ P_2 &= P_{02} \cdot X_2 \end{aligned} \quad (5)$$

де: P_{01}, P_{02} – тиск насиченої пари над чистим компонентом;

P_1, P_2 – парціальний тиск насиченої пари над розчином;

X_1, X_2 – молярна частка компонента у розчині.

Якщо кожен із компонентів підпорядковується закону Рауля, розчин називають ідеальним.

В розведених розчинах нелеткої речовини у леткому розчиннику закону Рауля підпорядковується тільки розчинник. Тиск насиченої пари над такими розчинами нижчий за тиск над чистим розчинником. Враховуючи, що:

$$X_1 = 1 - X_2 \quad (6)$$

і підставивши (6) в рівняння (5), можна показати, що відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини, тобто:

$$\frac{P_{01} - P_1}{P_{01}} = X_2 \quad \text{або} \quad \frac{\Delta P_1}{P_{01}} = X_2 \quad (7)$$

Зниження тиску насиченої пари веде до зниження температури замерзання розчину відносно температури замерзання чистого розчинника. Це зниження залежить від концентрації розчину. У розведених розчинах:

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{RT_{0\text{зам}}^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пл.1}}} \cdot m \quad (8)$$

або:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot m,$$

де: $K_{\text{кр}}$ – криоскопічна стала розчинника, яка залежить від молекулярної маси M_1 , температури замерзання $T_{0\text{зам}}$ та теплоти плавлення $\Delta H_{\text{пл.1}}$ розчинника;

$$K_{\text{кр}} = \frac{RT_{0\text{зам}}^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пл.1}}} ;$$

де: m – молярна концентрація розчиненої речовини.

Оскільки

$$m = \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot M_2} \quad (9)$$

де: g_2, g_1 – маса розчиненої речовини та розчинника відповідно;

M_2 – молекулярна маса розчиненої речовини.

Підставивши рівняння (9) в рівняння (8) отримують:

$$M_2 = K_{\text{кр}} \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_{\text{зам}}} \quad (10)$$

Таким чином, зниження температури замерзання можна використовувати для визначення молекулярної маси розчинених нелетких речовин, якщо при розчиненні вони не змінюють молекулярну масу. Якщо в розчині молекулярна маса змінюється (наприклад, внаслідок дисоціації) в рівняння (8) слід ввести ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа:

$$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot m, \quad (11)$$

Останнє співвідношення можна використовувати для визначення ізотонічного коефіцієнту.

Склад пари над киплячою двохранкомпонентною сумішшю летких речовин можна обчислити на підставі закону Рауля (5), якщо вони утворюють ідеальний розчин:

$$X_2^{\text{п}} = \frac{P_2}{P_2 + P_1} = \frac{P_{02} \cdot X_2}{P_{02} \cdot X_2 + P_{01}(1 - X_2)}$$

де: $X_2^{\text{п}}$ - молярна частка компонента в паровій фазі.

Але в реальних розчинах склад пари визначають експериментально. На підставі дослідних даних будують плоску діаграму рівноваги рідина – пара за умови, що один із параметрів стану залишається сталим.

Якщо відхилення від закону Рауля становляться значними, вони можуть привести до обмеженої взаємної розчинності рідин, тобто розчинення рідин одна в одній при даних температурі та тиску відбуваються до деякої межі, пов'язаної з насиченістю рідин, після досягнення якої утворюються два взаємно насичених розчини. Оскільки двохранкомпонентна система з двома рівноважними шарами є одноваріантною, то склад кожного шару однозначно визначається температурою і складом другого шару. Вплив температури на взаємну розчинність визначається теплотою утворення кожного з розчинів. Тому підвищення температури в одних системах викликає збільшення взаємної розчинності, а в інших зменшення.

Для вивчення рівноваги рідина – кристали широко використовуються діаграми плавкості, які виражають залежності температури плавлення сумішей від їх складу. Частіше за все стан таких систем розглядають при сталому тиску і будують їх в координатах температура – склад. Вигляд діаграми плавкості залежить від взаємної розчинності компонентів та їх здатності утворювати хімічні сполуки один з одним. Якщо компоненти розчиняються необмежено у рідкому стані і зовсім не розчинюються у твердому, суміші різного складу починають плавитися при однаковій температурі, яка є найнижчою і називається евтектичною.

3.2 Кріометрія (Лабораторна робота 3)

Мета роботи: опанування кріоскопічним методом визначення фізико-хімічних характеристик: молекулярної маси розчиненого неелектроліту; ступеню дисоціації розчиненого електроліту та практичного осмотичного коефіцієнту.

3.2.1 Обґрунтування запропонованої методики експерименту

Кріоскопічний метод ґрунтується на визначенні температури замерзання розчинів нелетких речовин. Внаслідок того, що тиск насиченої пари над розчином нелеткої речовини нижчий, чим тиск пари чистого розчинника при цій же температурі, замерзання розчинів відбувається при температурі нижчій, чим температура замерзання чистого розчинника. При малих концентраціях розчиненої нелеткої речовини зниження температури замерзання розчину:

$\Delta T_3 = T_{03} - T_3$ (де: T_{03} – температура замерзання чистого розчинника; T_3 – температура замерзання розчину) пропорційне концентрації розчиненої речовини. За звичай у таких розрахунках користуються моляльною концентрацією, тобто

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} \cdot m, \quad (1)$$

де: m – моляльна концентрація розчину, моль/(1000г розчинника);

$K_{\text{кр}}$ - кріоскопічна стала, яка дорівнює зниженню температури замерзання розчину, який містить 1моль речовини в 1000г розчинника, за умови, що розчин має властивості розведеного.

Для води, яка в цій роботі використовується як розчинник, кріоскопічна стала дорівнює 1,86 К/моль.

Таким чином, експериментально визначивши зниження температури замерзання розчину при відомій $K_{\text{кр}}$, можна через моляльну концентрацію розрахувати молекулярну масу і інші термодинамічні характеристики розчиненої речовини.

Докладніше про це в літературі: [1] с.195-199; [2] с.395-396, [9] с.84-89

3.2.2 Виконання експерименту

3.2.2.1 Опис установки

Для роботи використовують прилад, який називається кріостатом (рисунок 1). Він складається з порцелянового стакана (1), в якому розташовується пробірка (2) з мішалкою, закріплена у більш широкій пробірці (3), яка виконує роль повітряного кожуха. Порцеляновий стакан, в якому знаходиться охолоджувальна суміш, закривають кришкою (4) з двома отворами; в одному з них розташовують пробірки (2 і 3), а у іншому – мішалку (5).

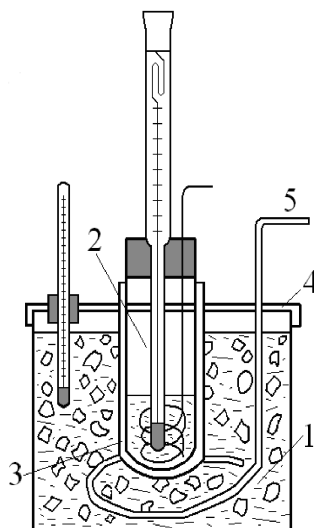


Рисунок 1 – Прилад для вимірювання зниження температури замерзання

3.2.2.2 Підготовка до роботи (настройка термометра Бекмана)

Оскільки молекулярна маса низькомолекулярних сполук зазвичай не перевищує 100-200 одиниць, то навіть невеликі помилки у визначенні температури можуть привести до значних помилок у визначенні молекулярної маси. Тому точність у визначенні невеликих різниць температур при кріоскопічних вимірюваннях повинна досягати сотих або тисячних часток градуса. Такої точності можна добитися, користуючись термометром Бекмана (рисунок 2) який дає змогу вимірювати різницю температур у межах 5°C з точністю до $0,01^{\circ}\text{C}$. Від звичайних термометрів термометр Бекмана відрізняється наявністю запасного верхнього резервуара зі ртуттю. Переливаючи ртуть із верхнього резервуара до нижнього або навпаки, можна використати термометр для роботи в різних температурних інтервалах.

Перед вимірюванням термометр Бекмана необхідно налаштувати на температуру, в межах якої будуть проводитися вимірювання.

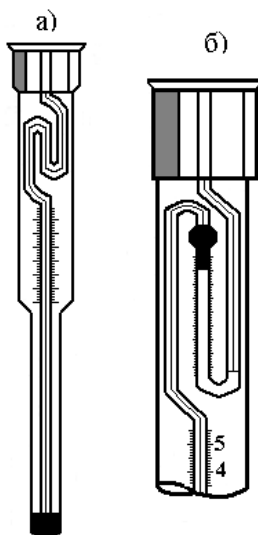


Рисунок 2 – Термометр Бекмана:
а) загальний вигляд; б) верхній резервуар

Настройку термометра можна зробити таким чином. Підігріваючи рукою (а якщо цього недостатньо, то опустивши у теплу воду), визвати розширення ртуті у нижньому резервуарі з тим, щоб заповнити нею увесь капіляр доверху. Швидко перевернути термометр головою до низу, легким струшуванням добитися того, щоб ртуть у верхньому резервуарі з'єдналась зі ртуттю нижнього резервуара. Після цього термометр обережно (щоб не розірвати ртутний стовпчик) повернути до початкового положення (вертикальне) і зразу ж занурити у раніш підготовлений стакан з водою і льодом, температура якої повинна бути на 2-3 градуси вище температури замерзання розчинника, тобто, якщо розчинник вода, вона повинна дорівнювати $+2 \div +3^{\circ}\text{C}$. Металеву головку термометра закріплюють у лапці штативу.

Термометр не повинен доторкуватися стінок стакана і не повинен опиратися на дно. Помішуючи воду паличкою і додаючи невеликі кусочки льоду, підтримують температуру $+2 \div +3^{\circ}\text{C}$ протягом 10-15 хвилин, після чого ртуть обривається. Роблять це таким чином. Звільнивши з лапки головку термометра і щільно охопивши основний стержень термометра посередині двома руками, швидко виймають його з води і струшують коротким рухом. Відірвавши зайву ртуть від верхньої частини капіляра термометр зразу ж переносять у пробірку з охолодженим розчинником або у склянку з товченим льодом. Ртуть повинна встановитися у верхній частині шкали.

З налагодженим термометром треба поводитися обережно. Його не можна класти на стіл або залишати на довгий час при кімнатній температурі після налагодження, щоб уникнути переходу ртуті у верхній резервуар внаслідок нагрівання. У неробочі періоди часу після налагодження термометр повинен бути закріплений вертикально за головку у штативі, нижній резервуар заглиблений у воду з температурою $0 - 3^{\circ}\text{C}$.

3.2.2.3 Вимірювання температури кристалізації

Насамперед готують охолоджувальну суміш з води та льоду і солі. Заповнивши охолоджувальною сумішшю, порцеляновий стакан закривають кришкою зі вставленою мішалкою і пробіркою 3. У пробірку 2 наливають таку кількість розчинника (дистильована вода), щоб після занурення термометра у рідину рівень її був на 2-3 см вище резервуара зі ртуттю. Коли розчинник охолоне до температури близької до температури замерзання (контролювати її можна за допомогою технічного термометра), у пробірку вносять підготовлений термометр Бекмана і встановлюють його так, щоб він не доторкувався дна. Помішуючи рідину у пробірці і перемішуючи охолоджувальну суміш, слідкують за показниками термометра. Внаслідок переохолодження розчину ртуть у капілярі спочатку опуститься нижче точки замерзання; коли ж почнеться кристалізація, внаслідок виділення теплоти кристалізації температура підніметься. Відмічають максимальну температуру, яку вважають за температуру замерзання розчинника. Після цього пробірку разом з термометром Бекмана виймають з охолоджувальної суміші, опускають у воду кімнатної температури і розплавляють кристали, що виділилися. Після цього вимір температури замерзання чистого розчинника повторюють ще два - три рази. Середнє арифметичне з окремих вимірювань приймають за істинне значення температури замерзання розчинника.

Для визначення температури замерзання розчину його заливають у пробірку 2 замість розчинника. Термометр Бекмана на час заміни рідини розміщують в охолоджувальній суміші. Розчин, який отримують для досліду, попередньо охолоджують приблизно до температури замерзання чистого розчинника, а після цього вносять термометр Бекмана. Температуру кристалізації розчину визначають так же, як і розчинника. Для визначення ступеню дисоціації електроліту дослід проводять з розчином електроліту. Результати окремих вимірювань заносять до таблиці 3.1.2.2.3.1.

Таблиця 3.1.2.2.3.1 - Результати вимірювань

Досліджувана рідина	Температура кристалізації (за термометром Бекмана)	Середня температура кристалізації	Зниження температури кристалізації
Чистий розчинник	t_o^1 t_o^2 t_o^3	t_o	-
Розчин неелектроліту (1)	t_1^1 t_1^2 t_1^3	t_1	$\Delta t_1 = t_o - t_1$
Розчин електроліту (2)	t_2^1 t_2^2 t_2^3	t_2	$\Delta t_2 = t_o - t_2$

3.2.4 Обробка результатів

За зниженням температури замерзання розчину розраховують:
Молекулярну масу розчиненого неелектроліту за формулою:

$$M_2 = \frac{1000 \cdot K_{кр} \cdot q_2}{q_1 \Delta T_{зам}} \quad (2)$$

де: q_1 і q_2 – маса розчинника і розчиненої речовини, г;

$K_{кр}$ – кріоскопічна стала води, К/моль;

$\Delta T_{зам}$ – зниження температури замерзання розчину неелектроліту.

Ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа для розчину електроліту за рівнянням:

$$i = \frac{\Delta T_{зам}}{K_{кр} m} \quad (3)$$

де: m - моляльна концентрація розчину електроліту, моль/(1000г розчинника);

$\Delta T_{зам}$ – зниження температури замерзання розчину електроліту.

Ступінь дисоціації електроліту визначають за рівнянням:

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1} \quad (4)$$

де: v - число іонів, на які розпадається молекула електроліту.

Практичний осмотичний коефіцієнт за рівнянням:

$$\varphi = \frac{i}{v} \quad (5)$$

Абсолютну помилку вимірювання молекулярної маси:

$$\pm \varepsilon = M_{дійсна} - M_{виз}$$

де: $M_{дійсна}$ - дійсна молекулярна маса визначеної речовини, г/моль;

$M_{виз}$ - молекулярна маса речовини, визначена дослідним шляхом.

Відносна помилка визначається так:

$$\frac{\pm \varepsilon}{M_{дійсна}} \cdot 100\% = \frac{M_{дійсна} - M_{виз}}{M_{дійсна}} \cdot 100\%$$

Відносна помилка залежить від точності вимірювання $\Delta T_{зам}$ і не повинна перевищувати 2-3%

3.2.5 Аналіз результатів (висновок)

Висновок має містити відповіді на такі запитання:

- на підставі якої властивості розчинів нелетких речовин визначались характеристики розчинених речовин;
- який саме наслідок із цієї властивості використано у досліді;
- які величини були визначені в результаті виконання роботи.

4 Хімічна кінетика

4.1 Теоретичні відомості

Хімічна кінетика розглядає перетворення вихідних речовин в продукти реакції як процес, який відбувається у часі за певним механізмом. Механізм хімічної реакції - це сукупність елементарних стадій, з яких складається процес перетворення.

Реакції поділяються на прості і складні. Прості реакції складаються із однакових елементарних актів. Елементарні акти можуть бути моно-, бі- і тримолекулярними в залежності від кількості частинок (молекул, радикалів, іонів), які одночасно приймають участь у одиночному акті хімічної взаємодії. Час одного елементарного акту триває приблизно протягом 10^{-13} с. Складні реакції включають декілька різнотипних елементарних актів. В процесі складної реакції часто утворюються проміжні речовини (продукти, частинки), які піддаються подальшому перетворенню.

Основними експериментальними даними хімічної кінетики є залежності концентрацій реагентів від часу перебігу реакції. Графіки, побудовані у координатах концентрація (або функція концентрації) – час називаються кінетичними кривими.

Швидкість реакції за речовиною визначається зміною кількості цієї речовини за одиницю часу в одиниці об'єму, якщо реакційний об'єм залишається постійним, і описується рівнянням:

$$W = \pm \frac{dc_i}{dt} \quad (1)$$

де: знак “-” береться для вихідних речовин.

Швидкість реакції може бути визначена за кінетичною кривою способом графічного диференціювання.

Номенклатурні правила IUPAC визначають швидкість реакції як швидкість збільшення ступеня завершеності реакції ξ :

$$W = \frac{d\xi}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{dc_i}{dt} \quad (2)$$

Ступінь завершеності реакції дорівнює зміні кількості і-того реагенту, поділений на його стехіометричний коефіцієнт:

$$\xi = \nu^{-1}(n_i - n_{0i})$$

За законом діючих мас для елементарної реакції швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій вихідних речовин, піднесених до степенів, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам. Так, для реакції:



швидкість визначається рівнянням:

$$W = k \cdot C_A^{\nu_A} \cdot C_B^{\nu_B} \quad (3)$$

де: k- коефіцієнт пропорційності, який називають константа швидкості реакції.

Константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції за умови, що концентрації кожного із реагентів дорівнює 1 моль/дм³.

Однак більшість реакцій є складними і швидкість їх визначається рівнянням:

$$W = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \quad (4)$$

де n_A , n_B – порядок реакції за речовинами А і В. Сума ($n_A + n_B$) дає загальний порядок реакції.

Порядок реакції визначають різними методами за експериментальними даними про зміну концентрації реагентів з часом.

Підвищення температури зазвичай збільшує швидкість реакції, оскільки збільшується частка молекул, здатних подолати енергетичний бар'єр. Для більшості реакцій залежність константи швидкості реакції від температури визначається рівнянням Арреніуса:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (5)$$

де: E_A – енергія активації реакції.

Якщо енергія активації не залежить від температури, то інтегрування рівняння (5) дає:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{RT_2 T_1} (T_2 - T_1) \quad (6)$$

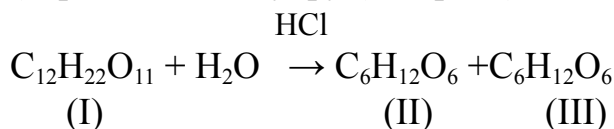
Останнє рівняння використовують для експериментального визначення енергії активації реакції.

4.2 Вивчення кінетики реакції гідролізу сахарози (Лабораторна робота 4)

Мета роботи: визначити константу швидкості реакції гідролізу (інверсії) сахарози при різних температурах; обчислити енергію активації цієї реакції.

4.2.1 Обґрунтування запропонованої методики

Гідроліз (інверсія) тростинного цукру (сахарози) є бімолекулярною реакцією:



Але зміна концентрації води в процесі реакції є незначною у порівнянні із зміною концентрації сахарози, оскільки молярна маса сахарози набагато більше молярної маси води. Тому швидкість реакції пропорційна тільки концентрації

сахарози, і кінетичним рівнянням реакції є рівняння першого порядку:

$$\omega = -\frac{dC}{dt} = k(C_{\text{сах}}^0 - C_x) \quad (1)$$

де: $C_{\text{сах}}^0$ - початкова концентрація сахарози, моль/дм³;

C_x - концентрація сахарози, яка прореагувала, моль/ дм³;

$(C_{\text{сах}}^0 - C_x)$ – концентрація сахарози у момент часу t від початку реакції, моль/ дм³;

k - константа швидкості реакції.

З рівняння (1) випливає, що:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{\text{сах}}^0}{C_{\text{сах}}^0 - C_x} \quad (2)$$

Швидкість реакції гідролізу сахарози в нейтральному середовищі мала, але в присутності іонів водню, які виконують роль каталізатора, вона збільшується і стає доступною для виміру.

Сахароза (I) і продукти її гідролізу – глюкоза (II) та фруктоза (III) містять асиметричний атом вуглецю і тому є оптично активними речовинами. Якщо через розчин сахарози пропускають поляризоване світло (тобто світло, в якому коливання електричного і магнітного вектора відбуваються в одній площині), то буде спостерігатися зсув площини поляризації поляризованого світла на деякий кут, який називають кутом обертання. Величина кута залежить від властивостей речовини, температури та пропорційна товщині шару розчину і концентрації (в межах невеликих концентрацій).

Сахароза обертає площину поляризації вправо, а суміш продуктів реакції – вліво. В процесі реакції кут обертання площини поляризації зменшується, значення кута змінюється від позитивного до негативного. Тому цю реакцію називають інверсією (перевертанням). Таким чином, замість безпосереднього виміру концентрації сахарози для розрахунку константи швидкості реакції можна використовувати значення кутів обертання, зміна яких пропорційна концентрації реагентів. В цьому випадку рівняння (2) має вигляд:

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{t} \ln \frac{\text{const}(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{\text{const}(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \text{const}(\alpha_0 - \alpha_t)} = \\ &= \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = \frac{1}{t} [\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \ln(\alpha_t - \alpha_\infty)] \end{aligned} \quad (3)$$

де: α_0 – кут обертання в момент початку реакції;

α_t – кут обертання в момент часу t ;
 α_∞ – кут обертання, який відповідає кінцю реакції;
 t – час від початку реакції.

Детальніше про це в літературі [1]с.295-301, 314-316, 454-459; [2]с.105-108, 112-113, 245-255; [3]с.217-242; 248-253.

4.2.2 Виконання експерименту

4.2.2.1 Оптична схема поляриметра

Для виміру кутів обертання площини поляризації поляризованого світла використовують напівтіньовий поляриметр. Він складається з поляризатора світлового променя 3, 4 і аналізатора 6, який визначає кут обертання площини поляризації променя. Оптична схема приладу наведена на рисунку 1.

Поляризатор нерухомий, аналізатор може обертатися навколо оптичної осі приладу. Поляризатором і аналізатором служать призми Ніколя (ніколі), які найкраще пропускають світло, поляризоване у площині, перпендикулярній площині головного перетину призми, і не пропускають світло, поляризоване у площині головного перетину. Поляризатор складається з двох призм Ніколя, менша з них прикриває половину поля зору поляриметра.

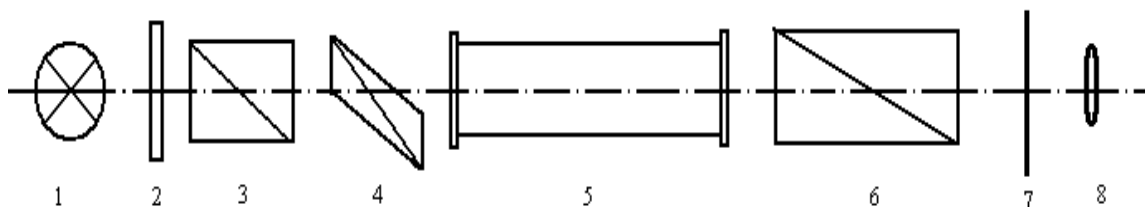


Рисунок 1- Оптична схема поляриметра

Оскільки в таких умовах площини поляризації променя, який проходить через призму, утворюють деякий кут, то поле зору, яке видно в окуляр 8, розділено на дві частини, які відрізняються за кольором і яскравістю освітлення. Повертанням аналізатора 6 знаходять таке положення, при якому рівномірно освітлене усе поле зору (установка поляризатора на півтінь, рисунок 2). Це і є нульове положення приладу. При найменшому повороті аналізатора в ту чи іншу сторону рівномірність висвітлення порушується і створюється різкий контраст в освітленості обох половин.

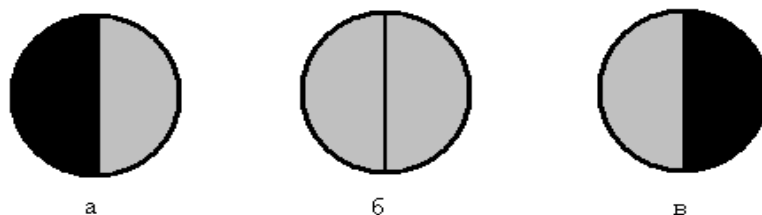


Рисунок 2 - Вид поля зору в поляриметрі:

а – крайнє ліве положення; б - нульове положення; в – крайнє праве положення

Якщо в простір між поляризатором і аналізатором помістити розчин оптично активної речовини, то відбудеться зсув площини поляризації поляризованого променя, і для відновлення нульового положення потрібно буде повернути аналізатор на кут, який дорівнює куту повороту площини поляризації.

Хоча при повороті аналізатора на 180° від нульового положення знову встановлюється півтінь, зручніше робити відлік у верхній частині шкали. Відлік кута обертання площини поляризації досліджуваної речовини роблять за допомогою ноніусу з точністю до $0,1^\circ$ на шкалі 7, яка обертається разом з аналізатором. Спосіб відліку за допомогою ноніуса ясний з рисунку 3.

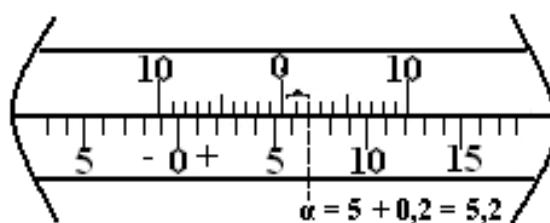


Рисунок 3 - Відлік за ноніусом

4.2.2.2 Приготування розчинів і вимір кутів обертання

Піпеткою або за допомогою мірного циліндра відбирають у плоскодонну колбу 25 см^3 розчину сахарози, в іншу – 25 см^3 розчину соляної кислоти (концентрація сахарози і кислоти задається викладачем). Концентрація сахарози – у межах 10-30% мас., концентрація розчину соляної кислоти – у межах 0,5-0,1н. Розчини термостатують протягом 10-15 хвилин при зазначеній викладачем температурі (зазвичай у межах $20\text{-}60^\circ\text{C}$). Потім колби виймають з термостата, і розчин кислоти швидко доливають у колбу з розчином сахарози.

Момент зливання розчинів відзначають за годинником і фіксують в лабораторному журналі як момент початку реакції. Розчин ретельно перемішують і швидко заливають у поляриметричну трубку. Трубку попередньо промивають дистильованою водою і потім двічі обполіскують невеликою кількістю досліджуваного розчину. При заповненні поляриметричної трубки розчином стежать, щоб у ній не було пухирців повітря. Для цього її наповняють до країв так, щоб рідина утворила опуклий меніск. Потім обережно насувають збоку скло і

закривають ним отвір трубки, нагвинчують штуцер, що притискає скло до торців. Трубку опускають у термостат і дістають її тільки на час виміру кута обертання площини поляризації поляризованого світла α_t . Перед розміщенням у поляриметр трубку обтирають фільтрувальним папером (особливо ретельно - скляні пластинки, які закривають кінці трубки)

Перший вимір α_t роблять відразу після заповнення поляриметричної трубки розчином, відмічаючи за годинником час, який відповідає моменту фіксації α_t за ноніусом. В процесі реакції роблять ще 5-6 вимірів з інтервалом часу, зазначеним викладачем у залежності від температури термостата. Час кожного виміру необхідно відзначати за годинником. Всі виміри варто робити по можливості швидко.

Для визначення кута обертання площини поляризації α_∞ , який відповідає кінцю реакції, залишок розчину, який залишився після заповнення трубки, нагрівають на водяній бані зі зворотним холодильником протягом 30 хв. при температурі 80-90°C (об'єм розчину повинен бути достатнім для заповнення трубки). Після охолодження розчину до температури дослідження його заливають в ту ж саму поляриметричну трубку і роблять вимір кута α_∞ .

Після закінчення вимірювань рекомендується перевірити нульове положення, щоб, у разі потреби, внести виправлення в результати спостереження.

Через те, що кислота руйнує металеву оправу поляриметричної трубки, необхідно після закінчення дослідження розчин вилити в банку для зливу, трубку промити водою і висушити.

Результати спостережень заносять в таблицю 4.2.2.2.1.

Таблиця 4.2.2.2.1 - Дослідні і розрахункові дані

Момент змішування розчинів, ч. хв.					
Температура дослідження, °C		Нульове положення поляризатора			
$C_{HCl} =$		$C_{сах} =$			
Момент відбору проби за годинником	Час від початку реакції	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	k хв. ⁻¹

4.2.3 Обробка результатів

Оскільки умови експерименту не дозволяють виміряти кут обертання площини поляризації в момент початку реакції α_0 (перше вимірювання можна виконати тільки після заповнення поляриметричної трубки, що потребує деякого часу), то α_0 визначають екстраполяцією. Для цього будують графік в координатах $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ (рисунк 4). Відрізок на осі ординат, який відсікається прямою відповідає значенню $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$.

Константу швидкості реакції при температурі дослідження розраховують за

рівнянням (3), після чого визначають середнє арифметичне значення $k_{\text{сер}}$.

Оскільки рисунок 4 є графічним відображенням лінійної анаморфози кінетичного рівняння реакції $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - kt$, то експериментальні результати можна обробити, використовуючи метод найменших квадратів і визначити таким способом $k_{\text{сер}}$.

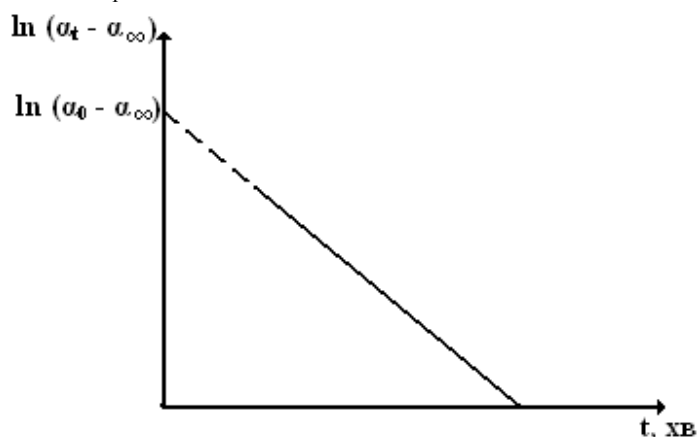


Рисунок 4- Залежність $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ від часу

Визначивши $k_{\text{сер}}$ для двох різних температур, за рівнянням Арреніуса розраховують енергію активації реакції:

$$E = \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (4)$$

$$\frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\Delta t} = f(t),$$

Слід також побудувати графік $\frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\Delta t} = f(t)$ (Δt – інтервал часу від початку реакції), який відображує зміну швидкості реакції з часом.

4.2.4 Аналіз результатів (висновок)

Висновок має містити відповіді на такі запитання:

- константу швидкості якої саме реакції (напишіть рівняння) визначено внаслідок експерименту;
- обґрунтуйте можливість використання замість концентрації сахарози кутів обертання площини поляризації поляризованого світла;
- які експериментальні дані свідчать про перший порядок реакції;
- яку роль відіграє соляна кислота в реакції гідролізу сахарози;
- дайте схему зміни внутрішньої енергії молекул у ході реакції, яка досліджувалась (енергетичний профіль реакції): а) без соляної кислоти; б) у присутності соляної кислоти;
- який температурний коефіцієнт константи швидкості реакції впливає з отриманого значення енергії активації реакції для дослідженого інтервалу температур.

4.3 Визначення швидкості реакції йодування ацетону (Лабораторна робота 5)

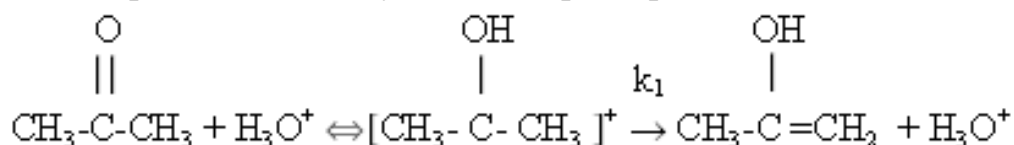
Мета роботи: визначення константи швидкості реакції йодування ацетону у кислому середовищі при різних температурах; визначення енергії активації цієї реакції на підставі отриманих констант швидкості.

4.3.1 Обґрунтування запропонованої методики

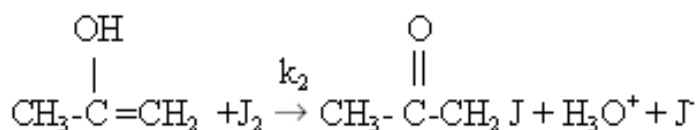
Реакція йодування ацетону у нейтральному середовищі перебігає дуже повільно.



У кислому середовищі ацетон стає протофільним і приєднує протон іону гідроксонію. Водень метильної групи стає рухливим і з'єднується з молекулою води. Таким чином на першій стадії відбувається перетворення кетона в енол



На другій стадії енол приєднує йод



Перша стадія перебігає повільно, а друга – швидко, тобто константа швидкості реакції другої стадії значно більша, ніж константа швидкості реакції першої стадії ($k_2 \gg k_1$). Реакція на другій стадії перебігає практично до кінця. Тому швидкість процесу в цілому визначається швидкістю енолізації ацетону (першої стадії), яка пропорційна концентрації ацетону та іонів водню і не залежить від концентрації йоду. Кінетичне рівняння можна представити так:

$$-\frac{dc}{dt} = k(C_{\text{ац}}^0 - C_x) \cdot (C_{\text{H}^+}^0 + C_x) \quad (1)$$

а константу швидкості :

$$k = \frac{1}{t(C_{\text{ац}}^0 + C_{\text{H}^+}^0)} \cdot \ln \frac{C_{\text{ац}}^0 (C_{\text{H}^+}^0 + C_x)}{C_{\text{H}^+}^0 (C_{\text{ац}}^0 - C_x)} \quad (2)$$

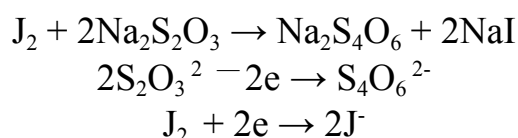
де: $C_{\text{ац}}^0$ - початкова концентрація ацетону, моль/ дм³;

$C_{\text{H}^+}^0$ - початкова концентрація іонів водню, моль/ дм³;

C_x – концентрація ацетону, який вступив в реакцію за час t (тобто зменшення концентрації за час реакції), моль/ дм³;
 t – час від початку реакції, хвилини.

В ході реакції вміст іонів водню H^+ (гідроксонію H_3O^+) збільшується, що призводить до прискорення реакції, тобто реакція є автокаталітичною, в якій один з продуктів є каталізатором.

Для визначення кінетичних параметрів у реакції, яка досліджується, рекомендується метод періодичного відбору і аналізу проб реакційної суміші. Участь в реакції йоду дає підставу використовувати для аналізу проб зворотне титрування вільного йоду розчином натрій тіосульфату. Натрій тіосульфат реагує з молекулярним йодом, який ще не вступив у хімічну реакцію:



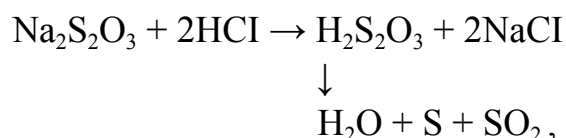
Як титрант використовують розчин 0,01н натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$:

$$f_e(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 1; \quad f_e(J_2) = \frac{1}{2}.$$

де: f_e – фактор еквівалентності;

$$M_e(J_2) = f_e(J_2) \cdot M(J_2) = \frac{253,2}{2} = 126,91 \text{ (г/моль)}.$$

Як індикатор використовують крохмаль, який за наявності йоду набуває синього забарвлення. Особливістю застосування розчину крохмалю є те, що його слід додавати наприкінці титрування, коли основна кількість йоду вже відтитрована і розчин має світло-жовте забарвлення (колір соломи). Титрування виконують в нейтральному середовищі, оскільки в кислому середовищі натрій тіосульфат реагує відповідно рівнянню:



а в лужному середовищі йод реагує з лугом:



Тому кількість натрій тіосульфату, витрачена на титрування, не буде відповідати кількості вільного йоду в реакційній суміші.

З цієї причини конічні колби для титрування підготовлюють заздалегідь: в

кожну колбу для титрування заливають циліндром по 25 см³ розчину 0,1н NaHCO₃ для нейтралізації кислоти, яку містить реакційна суміш в цьому дослідженні.

Докладніше про це в літературі [1]с. 335-338; [3]с. 217-242, 257-260.

4.3.2 Виконання експерименту

Термостат установлюють на температуру досліду за вказівкою викладача (зазвичай у межах 20-40 °C).

В мірну колбу місткістю 250 см³ за допомогою мірної піпетки відбирають 25 см³ 0,1н розчину J₂ у 4%-ному розчині KJ, додають піпеткою 25 см³ розчину 0,1н HCl та приблизно 150 см³ дистильованої води. Колбу з отриманою сумішшю встановлюють у термостат. Додаткову колбу заповнюють 50 см³ (приблизно) дистильованої води і теж розміщують у термостаті.

В колбу з притертою пробкою місткістю приблизно 20-25 см³ заливають 10-15 см³ дистильованої води і зважують її на аналітичних терезах (m₁). За допомогою градуйованої піпетки відбирають приблизно 1,9 см³ ацетону (намагаються, щоб наважка ацетону становила приблизно 1,5г; з урахуванням густини ацетону d=0,792г/см³ його об'єм становить V=m/d=1,5 / 0,792 = 1,88≈1,9 см³). Ацетон додають в колбу з дистильованою водою (для зниження леткості ацетону) і герметично закривають притертою пробкою. Знов зважують (m₂). Маса наважки m_{ац.} ацетону визначають як:

$$m_{\text{ац.}} = m_2 - m_1, \text{ г.}$$

Колбу з наважкою ацетону встановлюють в той самий термостат і термостатують 10-15 хвилин, після цього виливають в мірну колбу з розчином йоду, ополіскують колбу з ацетоном дистильованою водою, яка знаходилась у термостаті, і виливають в мірну колбу. Доводять розчин до мітки тією ж дистильованою водою. Колбу з реакційною масою не слід виймати з термостату протягом досліду.

Суміш енергійно збовтують і одразу ж відбирають сухою мірною піпеткою 25 см³ реакційної маси в колбу для титрування, яка містить 25 см³ 0,1н розчину NaHCO₃. Час відбору проби за годинником фіксують в лабораторному журналі у таблиці 4.3.2.1. Колбу з реакційною масою закривають гумовою пробкою для запобігання випаровуванню ацетону. Час відбору першої проби приймають за час початку реакції йодування ацетону t = 0, не зважаючи на втрату декількох хвилин, оскільки на початку реакція йде дуже повільно.

Пробу титрують 0,01 н розчином Na₂S₂O₃, об'єм титранта, який пішов на титрування проби (V₀) фіксують в таблиці 4.3.2.1. Кількість Na₂S₂O₃, яка йде на титрування, еквівалентна кількості J₂, який не вступив в реакцію.

Наступні проби відбирають і титрують через 30, 50, 70 і 120 хвилин від початку реакції, якщо температура термостату в межах 20-25 °C. Якщо температура вища за 30°C, проби відбирають через кожні 10-15 хвилин.

Таблиця 4.3.2.1 – Результати вимірювань та обчислень

Температура дослідів						
Об'єм 0.1н розчину HCl						
Наважка ацетону						
Час вимірювання (за годинником)	Час від початку реакції	Об'єм 0,01н розчину Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	C ⁰ _{ац} , моль/дм ³	C ⁰ _{н⁺} , моль/дм ³	C _х , моль/дм ³	Константа швидкості (вказати одиницю вимірювання)

4.3.3 Обробка результатів

Початкову концентрацію ацетону C⁰_{ац} визначають за його наважкою:

$$C_{\text{ац}}^0 = \frac{m_{\text{ац}} \cdot 1000}{M_{\text{ац}} \cdot V_{\text{к}}} \quad (3)$$

де: m_{ац} – маса наважки, г;

M_{ац} – молярна маса еквіваленту ацетону, г/моль;

V_к – об'єм мірної колби для приготування реакційної маси, см³.

Початкову концентрацію іонів водню C⁰_{н⁺} розраховують за кількістю розчину 1н HCl, який було взято для приготування реакційної суміші:

$$C_{\text{н}^+}^0 = \frac{C(\text{HCl})_{\text{вих.}} \cdot V_{\text{п}}}{V_{\text{к}}}, \quad (4)$$

де: C(HCl)_{вих} – концентрація HCl в вихідному розчині (зазначено на склянці), моль/дм³;

V_п, V_к – об'єм піпетки, якою відбирають вихідний розчин HCl і об'єм колби, в якій готують реакційну суміш, см³.

Концентрацію ацетону C_х, який прореагував, визначають за рівнянням:

$$C_{\text{х}} = \frac{(V_0 - V_t)}{V_{\text{п}}} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}, \quad (5)$$

де: V₀ – об'єм розчину Na₂S₂O₃, який пішов на титрування першої проби, (у момент початку реакції), см³;

V_t – об'єм розчину Na₂S₂O₃, який пішов на титрування проби, яку відібрали в момент часу t, см³.

C ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) - молярна концентрація еквівалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в робочому розчині, моль/ дм^3 .

V_n – об'єм піпетки, якою відбирають пробу, см^3 .

Для кожного із зафіксованих моментів часу t розраховують S_x , за рівнянням (5), розраховують k , та $k_{\text{сер}}$, як середнє арифметичне.

За значеннями $k_{\text{сер}}$, визначеними при двох температурах розраховують енергію активації за рівнянням Арреніуса.

4.3.4 Аналіз результатів (висновок)

Висновок має містити відповіді на такі запитання:

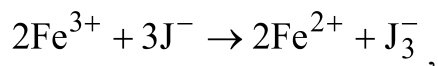
- константу швидкості якої саме (з точки зору кінетичної класифікації) реакції було визначено в результаті експерименту;
- яким методом користувалися у проведенні кінетичних досліджень;
- як саме в ході дослідження добивалися мінімальної похибки у визначенні концентрації реагенту;
- яка стадія виявилася такою, що лімітує процес;
- як можна це показати, скориставшись результатами експерименту;
- який порядок має стадія, що лімітує процес і як можна це показати, скориставшись результатами експерименту;
- в яких одиницях отримана константа швидкості.

4.4 Визначення порядку хімічної реакції, яка відбувається у розчині (Лабораторна робота 6)

Мета роботи: визначення порядку іонної реакції, що відбувається у водному розчині між іонами Fe^{3+} і I^- .

4.4.1 Обґрунтування запропонованої методики

Окисно-відновна реакція між іонами Fe^{3+} і іонами I^- може бути описана рівнянням:



оскільки вільний йод I_2 утворює комплекси I_3^- .

Якби ця реакція була одностадійною, то кінетика її повинна була б відповідати рівнянню п'ятого порядку. Теорія хімічної кінетики не допускає здійснення елементарної реакції вище третього порядку, і невідповідність суми стехіометричних коефіцієнтів указує на те, що ця реакція є складною, і коефіцієнти, що стоять у лівій частині даного рівняння не збігаються з коефіцієнтами рівняння, що у дійсності визначає швидкість описаної реакції.

$$W = k \cdot C_{\text{Fe}^{3+}}^{n_1} \cdot C_{\text{I}^-}^{n_2} \quad (1)$$

Таким чином, завдання зводиться до визначення дійсного числового значення коефіцієнтів n_1 і n_2 , сума яких $n = n_1 + n_2$ відповідає загальному порядку реакції.

Для визначення n_1 і n_2 в цій роботі застосовується метод запропонований Вант-Гоффом, сутність якого зводиться до визначення початкової швидкості реакції при різних початкових концентраціях вихідних речовин.

Якщо у першому досліді для проведення реакції використовується розчин з початковими концентраціями іонів Fe^{3+} і іонів I^- , відповідно, a_1 і a_2 моль/л, то початкова швидкість реакції буде визначатися рівнянням:

$$W_1 = k \cdot a_1^{n_1} \cdot a_2^{n_2} \quad (2)$$

Якщо у другому досліді для проведення реакції використовується розчин з концентрацією іонів Fe^{3+} , яка дорівнює $\frac{a_1}{2}$ моль/л, тобто вдвічі меншій, чим у попередньому досліді, і з концентрацією іонів I^- a_2 моль/л, тобто такий же як і в попередньому випадку, то швидкість реакції відповідно буде визначатися рівнянням:

$$W_2 = k \cdot \left(\frac{a_1}{2}\right)^{n_1} \cdot a_2^{n_2} \quad (3)$$

У третьому досліді для проведення реакції слід взяти розчин з концентрацією іонів Fe^{3+} a_1 моль/л, тобто з такою же концентрацією, як і в першому досліді, і з

концентрацією іонів I^- , яка дорівнює $\frac{a_2}{2}$ моль/л, тобто з концентрацією вдвічі меншою, чим у першому досліді. Тоді швидкість реакції буде визначатися рівнянням:

$$W_3 = k \cdot a_1^{n_1} \cdot \left(\frac{a_2}{2}\right)^{n_2} \quad (4)$$

Поділивши рівняння (2) на рівняння (3) і рівняння (2) на рівняння (4), одержимо:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{k \cdot a_1^{n_1} \cdot a_2^{n_2}}{k \cdot \left(\frac{a_1}{2}\right)^{n_1} \cdot a_2^{n_2}} \qquad \frac{W_1}{W_3} = \frac{k \cdot a_1^{n_1} \cdot a_2^{n_2}}{k \cdot a_1^{n_1} \cdot \left(\frac{a_2}{2}\right)^{n_2}}$$

що після спрощення дасть:

$$\frac{W_1}{W_2} = 2^{n_1} \qquad \frac{W_1}{W_3} = 2^{n_2} \qquad (5)$$

Для визначення порядку ці рівняння логарифмують і мають:

$$n_1 = \frac{\lg \frac{W_1}{W_2}}{\lg 2} \qquad n_2 = \frac{\lg \frac{W_1}{W_3}}{\lg 2} \qquad (6)$$

Таким чином, для визначення n_1 і n_2 необхідно експериментально визначити початкові швидкості W_1 , W_2 і W_3 .

Як відомо, швидкість гомогенної хімічної реакції можна вимірювати за зменшенням концентрації вихідної речовини за одиницю часу, або за збільшенням концентрації якого-небудь продукту за одиницю часу. У даному випадку зручніше за усе вимірювати швидкість реакції за збільшенням концентрації вільного йоду за одиницю часу, тобто величиною похідної:

$$W = \frac{dC}{dt} \qquad (7)$$

де: C – концентрація йоду, що утворився;

t - час від початку реакції.

Замінивши диференціали звичайно малими збільшеннями, можна приблизно

визначити швидкість реакції співвідношенням $W \approx \frac{\Delta C}{\Delta t}$. Маючи на увазі, що визначенню підлягає початкова швидкість реакції і що в момент початку реакції $t = 0$ і концентрація йоду $C = 0$, одержимо:

$$W = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C - 0}{t - 0} = \frac{C}{t} \qquad (8)$$

Таким чином, для трьох дослідів одержимо:

$$W_1 = \frac{C_1}{t_1} \quad W_2 = \frac{C_2}{t_2} \quad W_3 = \frac{C_3}{t_3} \quad (9)$$

На підставі співвідношень (9) експеримент з визначення порядку реакції за компонентом можна звести до визначення інтервалів часу t_1 , t_2 , t_3 , протягом яких у розчинах будуть досягнуті однакові концентрації йоду, тобто коли $C_1=C_2=C_3=C$ і швидкості реакцій:

$$W_1 = \frac{C}{t_1} \quad W_2 = \frac{C}{t_2} \quad W_3 = \frac{C}{t_3} \quad (10)$$

Замінивши у рівняннях (6) швидкості реакції оборотно пропорційними їм величинами інтервалу часу, одержимо:

$$n_1 = \frac{\lg \frac{t_2}{t_1}}{\lg 2} \quad n_2 = \frac{\lg \frac{t_3}{t_1}}{\lg 2} \quad (11)$$

За знайденими у такий спосіб значеннями n_1 і n_2 визначається загальний порядок реакції:

$$n = n_1 + n_2. \quad (12)$$

Докладніше про це в літературі [1] с.306-311.

4.4.2 Виконання експерименту

В першому досліді в одну колбу відміряють 20см³ розчину KJ, 10см³ розчину Na₂S₂O₃, 1 см³ крохмалю і перемішують скляною паличкою. В другу колбу відміряють 20см³ розчину FeCl₃. Потім беруть у ліву руку секундомір, а правою зливають вміст двох колб разом, одночасно пускаючи в хід секундомір і перемішуючи за допомогою палички отриману суміш. Як тільки суміш посиніє, зупиняють секундомір і записують отриманий час (t_1).

Другий дослід проводять аналогічним способом, але розчин FeCl₃ в другій колбі беруть удвічі розведений, для чого відміряють у другу колбу 10см³ FeCl₃ і 10см³ води. Після проведення досліді записують отриманий час (t_2).

У третьому досліді розбавляють удвічі розчин KJ, для чого в першу колбу відміряють 10см³ розчину KJ, 10см³ води, 10см³ розчину Na₂S₂O₃, 1 см³ крохмалю. Після проведення досліді записують отриманий час (t_3).

Na₂S₂O₃ тут застосовується для зв'язування деякої частини йоду, що виділяється при реакції. Як тільки весь Na₂S₂O₃ прореагує, надлишковий йод забарвлює крохмаль у синій колір. Через те, що у всіх трьох дослідіх кількість Na₂S₂O₃ береться однаковою, то йоду він зв'язує також однакову кількість, тобто посиніння настає коли у всіх трьох дослідіх утвориться однакова концентрація йоду

$$C_1=C_2=C_3=C.$$

4.4.3 Обробка результатів

На підставі співвідношень (11) за результатами експерименту визначають порядок реакції по Fe^{3+} та J , а також загальний порядок реакції за рівнянням (12).

4.4.4 Аналіз результатів (висновок)

Висновок має містити відповіді на такі запитання:

- порядок якої саме реакції і яким методом визначено;
- який вигляд має кінетичне рівняння цієї реакції;
- як буде впливати на швидкість реакції збільшення концентрації вихідних речовин в 10 разів.

Додаток А - Форма звіту

Лабораторна робота

Назва:

Мета

роботи:

Теоретичні засади

дослідку:

Обладнання, схема

установки:

План виконання експерименту та
заходи з техніки безпеки

Результати вимірювань

Обробка результатів

Висновок:

Адреса видавництва: м. Сєвєродонецьк, просп. Центральний, 59а.

Телефон: +38 (050) 218 04 78, факс (064 52) 4 03 42

E-mail: vidavnictvosnu.ua@gmail.com