

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

---

КАФЕДРА ТЕОРІЇ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ І ХІМІЇ

## МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ

### з дисципліни АНАЛІТИЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Спеціальність: **161 – Хімічні технології та інженерія**

Рівень освіти: **бакалавр**

Затверджено на засіданні кафедри ТМП і Х

Протокол № 1 від 28 серпня 2016 року

Розробник: ст. викладач

Великонська Н.М.

## ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Кожен студент виконує лабораторну роботу самостійно, оформлює звіт, а потім захищає його у викладача.

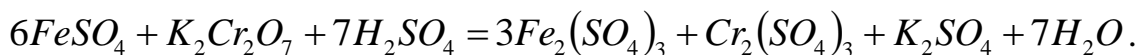
Звіт із лабораторної роботи повинен містити у собі: назву, мету роботи, стислі теоретичні положення методу аналізу, опис методики виконання роботи, принципову схему приладу, обладнання, експериментальні дані та результати їхньої обробки у вигляді таблиць і графіків. Запис результатів аналізу повинен відображати надійність даних і враховувати похибку вимірів. Результати повинні містити при виконанні одного визначення відносну похибку вимірювання, а при виконанні декількох паралельних визначень – середнє арифметичне значення результатів, середню квадратичну похибку, довірчий інтервал середнього значення, а також перевірку на статистичну достовірність середнього результату. Завершують звіт висновки або пояснення здобутих результатів, порівняння їх із даними інших методів аналізу, аналітичну оцінку методу, що вивчається.

Графіки будують на міліметровому папері власноруч або за допомогою Excel. На координатних осях проставляють масштаб, позначення величини, що відкладається, та її одиниці виміру. Координати експериментальних точок на осях не позначаються. Масштаб вибирають таким чином, щоб графік займав майже всю площу рисунка. Не слід починати шкалу з нульового значення, якщо це не потрібно спеціально. Експериментальні дані наносять на графік у вигляді точок, кружків, квадратів. При розкиданні точок у наслідок похибок вимірювання проводять пряму (чи плавну криву) якомога ближче до всіх нанесених точок. Графік повинен мати назву.

## ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЗАЛІЗА (II) ТИТРИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ З ДИХРОМАТОМ КАЛІЮ

**Мета роботи.** Навчити студентів правильно обирати хімічну реакцію і метод титриметричного визначення, індикатор, а також виробити навички виконання конкретних визначень.

**Основні теоретичні положення.** Титриметричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні об'єму реактиву (V), втраченого на реакцію з компонентом, що визначається. Реактив застосовують у вигляді розчину точно відомої концентрації. Такий реактив називається робочим, стандартним або титрантом. Реактив може взаємодіяти з компонентом, що визначається, за реакцією будь-якого типу, але ця реакція відповідає наступним вимогам: реакція повинна проходити швидко, кількісно, не повинні йти сторонні реакції, повинен бути метод визначення кінця реакції. Наприклад, для визначення заліза (II) у якості реактиву часто застосовують дихромат калію. При титруванні заліза (поступовому додаванні реактиву до розчину, що аналізується) дихроматом калію проходить реакція окислення – відновлення



Реакція проводиться у кислому середовищі,  $a_n \approx 1 \text{ моль/дм}^3$ .

При титруванні змінюються концентрації окислювально-відновних пар системи і, як наслідок, її окислювально-відновний потенціал. Потенціал системи у будь-якій точці титрування можна обчислити за рівнянням Нернста

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ок.ф.}}}{a_{\text{відн.ф.}}},$$

де  $\varphi$  і  $\varphi^\circ$  – потенціал та стандартний потенціал системи,  $B$ ;  $n$  – число електронів, що приймають участь у переході окисленої форми (ок.ф.) системи до відновленої форми (відн.ф.);  $a$  – активність,  $\text{моль/дм}^3$ .

Якщо обчислити потенціал розчину у різні моменти титрування, можна побудувати криву титрування – графік залежності потенціалу розчину від об'єму реактиву (рис. 1.1).

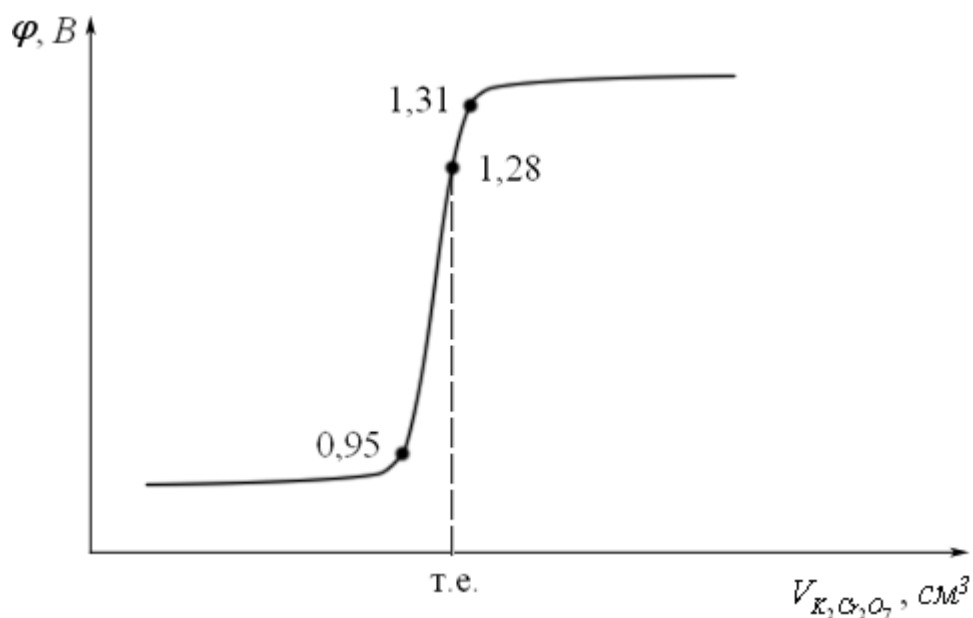
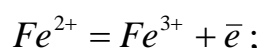


Рис. 1.1. Загальний вигляд кривої титрування заліза (II) дихроматом калію

У практиці титрування розчин реактиву додають доти, поки буде досягнуто еквівалентне співвідношення між кількістю реактиву і кількістю речовини, що визначають. Цей момент титрування називають точкою еквівалентності (т.е.). Щоб експериментально встановити точку еквівалентності, застосовують індикатори. У методі окислення-відновлення користуються окислювально-відновними (ред-окс) індикаторами. Це органічні сполуки, здатні при певних значеннях потенціалу розчину зворотно окислюватися (відновлюватися), причому окислена і відновлена форми індикатора мають різне забарвлення. Момент титрування, коли індикатор змінює забарвлення, називають точкою кінця титрування. Треба вибирати індикатор так, щоб точка кінця титрування збігалася з точкою еквівалентності (цього досягти важко) або була якомога ближче до останньої.

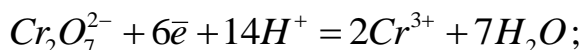
Вбираючи індикатор, беруть до уваги наступне. При вимірюванні об'ємів допускається похибка 0,1%. Тому задовільні результати можна одержати закінчивши титрування у межах від 0,1 % недотитрованого до 0,1 % перетитрованого заліза. Інтервал потенціалів за цих змін об'єму називається стрибком потенціалу на кривій титрування.

Початок стрибка потенціалу краще обчислити по зміні активностей окислювально-відновної пари речовини, що визначається (заліза):



$$\varphi_{\text{поч.стр.}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,0591 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = 0,77 + 0,0591 \lg \frac{99,9}{0,1} = 0,95 \text{ В.}$$

Кінець стрибка потенціалу зручніше обчислити по зміні активностей окислювально-відновної пари реактиву ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ):



$$\varphi_{\text{кін.стр.}} = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2} = 1,36 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,1 \cdot 1^{14}}{100^2} = 1,31 \text{ В.}$$

Потенціал розчину у точці еквівалентності можна розрахувати за рівнянням

$$\varphi_{\text{т.е.}} = \frac{a \cdot \varphi_{\text{ок.}}^{\circ} + b \cdot \varphi_{\text{відн.}}^{\circ}}{a + b} = \frac{6 \cdot 1,36 + 1 \cdot 0,77}{6 + 1} = 1,28 \text{ В,}$$

де  $\varphi_{\text{ок.}}^{\circ}$  і  $\varphi_{\text{відн.}}^{\circ}$  – стандартні потенціали окислювача і відновника, В;  $a$  і  $b$  – кількість електронів, що приймає окислювач та віддає відновник при реакції.

Таким чином, найкращі результати будуть одержані, якщо закінчити титрування при потенціалі точки еквівалентності (1,28 В). Задовільні результати будемо мати також при закінченні титрування у межах потенціалів від 0,95 до 1,31 В. Користуючись довідником (а також наявністю індикаторів у лабораторії) вибирають такий індикатор, що змінить колір у межах стрибка потенціалу (ідеально – у точці еквівалентності). Згідно таблиці 1.1 для титрування придатні ферроїн і фенілантранілова кислота. У наявності є останній індикатор, тому його і застосовують.

Таблиця 1.1 – Вибір окислювально-відновного (ред-окс) індикатора

Індикатор	Потенціал зміни забарвлення індикатора, В	Забарвлення	
		окисленої форми	відновленої форми
Дифеніламін	0,76	фіолетове	безбарвне
Фенілатранілова кислота	1,00	фіолетово-червоне	безбарвне
Ферроїн	1,06	блакитне	червоне
Дипіридил	1,35	безбарвне	жовте

Треба відзначити, що фенілантранілова кислота змінить забарвлення

не у точці еквівалентності (1,28 В) а при потенціалі розчину  $\sim 1,00$  В (точка кінця титрування). Але похибка визначення точки еквівалентності не вийде за межі допустимої.

**Лабораторне устаткування та реактиви.** Конічна колба для титрування ємкістю 200-250  $\text{см}^3$ , мірний циліндр ємкістю 50  $\text{см}^3$ , бюретка ємкістю 50  $\text{см}^3$  та устаткування до неї, розчин  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  відомої концентрації ( $\sim 0,1$  моль/ $\text{дм}^3$ ), розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4), розчин фенілантронілової кислоти, промивна колба з дистильованою водою.

### **Порядок виконання роботи**

Задачу, що містить залізо (II), кількісно перенести у конічну колбу, додати приблизно 30  $\text{см}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) і 1  $\text{см}^3$  фенілантронілової кислоти. Розчин титрувати стандартним розчином  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (при помішуванні) до появи фіолетово-червоного забарвлення. Титрування припинити. Замітити об'єм  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  і зробити розрахунки вмісту заліза.

### **Обробка експериментальних даних**

Визначити вміст заліза за рівнянням:

$$m_{\text{Fe}_{\text{зн.}}} = T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

або

$$m_{\text{Fe}_{\text{зн.}}} = \frac{C_{\text{N},\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M(\text{Fe})}{1000},$$

де  $m_{\text{Fe}_{\text{зн.}}}$  – знайдений експериментально вміст заліза, г;  $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}}$  – титр реактиву за речовиною, що визначається (показує, скільки г заліза реагує з 1  $\text{см}^3$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), г/ $\text{см}^3$ ;  $C_{\text{N},\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  – молярна концентрація еквівалента  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (показує, скільки моль-еквівалентів  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  міститься у 1  $\text{дм}^3$  розчину), моль/ $\text{дм}^3$ ;  $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  – об'єм  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , витрачений на реакцію з залізом,  $\text{см}^3$ ;  $M(\text{Fe})$  – молярна маса еквівалента заліза (55,85 г/моль).

Розрахувати відносну похибку визначення заліза ( $\delta$ ) за формулою

$$\delta(\%) = \frac{m_{\text{Fe}_{\text{зн.}}} - m_{\text{Fe}_{\text{дійсн.}}}}{m_{\text{Fe}_{\text{дійсн.}}}} \cdot 100,$$

де  $m_{\text{Fe}_{\text{дійсн.}}}$  – дійсний вміст заліза в задачі, що аналізується, г (вказує викладач).

Якщо виконується декілька паралельних визначень, то одержані ре-

зультати обробити методом математичної статистики.

### **Контрольні питання**

1. Наведіть сутність титриметричного методу аналізу.
2. Наведіть і проаналізуйте вимоги до реакцій, що застосовуються у титриметричному аналізі.
3. Наведіть визначення точки еквівалентності та точки кінця титрування.
4. Поясніть дію індикаторів титриметричного аналізу та проаналізуйте правило їх вибору.
5. Наведіть і проаналізуйте рівняння Нернста.
6. Дайте визначення стандартних розчинів реактивів та укажіть методи вираження їх концентрації.
7. Наведіть і проаналізуйте рівняння для розрахунків вмісту заліза та відносної похибки визначення.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

### **ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ХРОМУ (VI) ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИМ ТИТРУВАННЯМ**

**Мета роботи.** Ознайомити студентів з потенціометричним методом, навчити правильно обирати електроди, метод визначення електрорушійних сил (потенціалів), а також виробити навички виконання конкретних визначень методом потенціометричного титрування.

**Основні теоретичні положення.** Потенціометричний аналіз ґрунтується на залежності потенціалу окислювально-відновної системи від активності (концентрації) речовин, що складають цю систему. Ця залежність описується рівнянням Нернста

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{ок.ф.}}}{a_{\text{відн.ф.}}} = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ок.ф.}}}{a_{\text{відн.ф.}}},$$

де  $\varphi$  – окислювально-відновний потенціал системи, В;  $\varphi^\circ$  – стандартний окислювально-відновний потенціал системи, В;  $R$  – універсальна газова стала (8,31 Дж/моль·К);  $T$  – абсолютна температура, К;  $F$  – стала Фарадея (96500 Кл/моль);  $n$  – число електронів, що приймають участь в електродній

реакції;  $a_{ок.ф.}$  і  $a_{відн.ф.}$  – активність окисленої і відновленої форм системи відповідно.

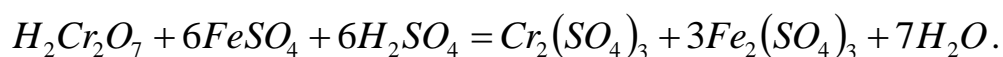
Потенціометричний аналіз поділяється на пряму потенціометрію і потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія заснована на безпосередньому використанні рівняння Нернста. Визначивши точне значення потенціалу системи, а також значення  $\varphi^\circ$  за цих же умов, за рівнянням розраховують активність (концентрацію) речовини. Метод універсальний, точний, але складний, довгочасний і потребує спеціального обладнання. Тому він частіше застосовується при вирішенні теоретичних питань. Останнім часом, у зв'язку з успіхами у конструюванні іонселективних електродів, пряма потенціометрія все більше і більше використовується у методах визначення деяких елементів.

Проте, переважне значення у кількісному аналізі має потенціометричне титрування. Перевагою метода, порівняно з прямою потенціометрією, є те, що при проведенні потенціометричного титрування не треба визначати точне значення потенціалу, а слід лише простежити за відносною його зміною у процесі титрування. Біля точки еквівалентності різко змінюється концентрація реагуючих речовин, а отже і величина потенціалу. Стрілка гальванометра різко відхиляється. Потенціометричне титрування – це звичайне класичне титрування, у якому роль індикатора виконує інструмент (гальванометр). Порівняно з класичним титруванням потенціометричне має ряд значних переваг: воно точніше, більш чутливе, більш об'єктивне, дозволяє працювати з забарвленими і каламутними розчинами, дозволяє з одного розчину визначити декілька елементів, а також автоматизувати аналіз.

У потенціометричному титруванні можна використовувати хімічні реакції будь-якого типу, але вони повинні відповідати ряду вимог (як і у класичній титриметрії): реакція повинна протікати швидко, кількісно, не повинні проходити сторонні реакції.

Зокрема, при визначенні вмісту хрому (VI) застосовується окислювально-відновна реакція



У якості реактиву вживають сіль Мора –  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ , у якій залізо (II) стійке по відношенню до кисню розчину, а тому концентрація розчину довгий час не змінюється. Реакція проходить у кислому середовищі.



Для визначення потенціалу застосовують пару електродів – індикаторний та електрод порівняння. Індикаторний електрод повинен швидко реагувати на зміну концентрації окислювально-відновної системи у розчині (табл. 2.1). Він повинен бути оборотним, а його потенціал відтворюваним. Тип індикаторного електрода залежить від типу хімічної реакції. При використанні реакцій окислення-відновлення у якості індикаторних електродів вживають платину (інколи золото, іридій або графіт).

Таблиця 2.1 – Індикаторні електроди в потенціометрії

Назва електродів	Тип, за механізмом виникнення потенціалу	Реакція в розчині	Функціональна залежність	Приклади, примітки
Платиновий - $Pt^0$ Золотий - $Au^0$	Електронний	окисл.-відн.	$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[окисл]}{[відн]}$	$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$
Срібний - $Ag^0$	електр.-іонний	осадження	$E = E^0 + 0,058 \lg [Ag^+]$	$J^- + Ag^+ \rightarrow AgJ \downarrow$
Ртутний - $Hg^0$ або амальгований	електр.-іонний	осадження	$E = E^0 + \frac{0,058}{2} \lg [Hg_2^{2+}]$	$2Br^- + Hg^{2+} = Hg_2Br_2 \downarrow$
Водневий - $Pt^0, H^+, H_2 \uparrow$	Електронний	нейтралізації	$E = E^0 + \frac{0,058}{2} \lg [H^+]^2$	Якщо $[H^+] = 1M$ - електрод порівняння. $E^0 = 0,0B$
Хінгідронний $Pt^0$ , хінон, гідрохінон	Електронний	нейтралізації, визн. рН	$E_{\frac{y}{z-x}} = E^0 + \frac{0,058}{2} \lg [H^+]^2$	$E_{\frac{y}{z-x}}^0 = 0,7175B(CBE)$
Метал-оксидний $Me/MeO$	електр.-іонний	визн. рН	$E_{\frac{Me^{2+}}{Me^0}} = E^0 + \frac{0,058}{2} \lg [H^+]^2$	Механізм виникнення потенціалу: $MeO + 2H^+ = Me^{2+} + H_2O$ $E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg K_{рівн.} \cdot [H^+]^2$
Скляний	іонний; мембранний	визн. рН	$E_{скл.} = L' - \frac{RT}{F} pH$	Провідність за рахунок руху іонів $H^+$ всередині мембрани
Іоноселективні електроди		для різних типів		На багато іонів ( $F^-, K^+, Ag^+, Ca^{2+}$ ) є свої іонселективні електроди

Електрод порівняння повинен бути хімічно індиферентним до іонів, що визначаються, і зберігати у процесі титрування стає значення потенціалу. Звичайно у якості порівняльних електродів використовують електроди другого роду (хлорсрібний, каломельний), а інколи також вольфрамовий, паладієвий і карборундовий.

Для виміру електрорушійної сили (потенціалу) розчину у практиці потенціометричного аналізу застосовують компенсаційний і некомпенсаційний методи. Компенсаційний метод точніший, але і більш складний. Він використовується у прямій потенціометрії. При потенціометричному титруванні за методом окислення-відновлення звичайно користуються некомпенсаційним методом (принципова схема установки наведена на рис. 2.1) і біметалічною парою електродів  $Pt-W$ . Цей метод надзвичайно простий і достатньо точний. Точку еквівалентності визначають по різкому відхиленню стрілки гальванометра.

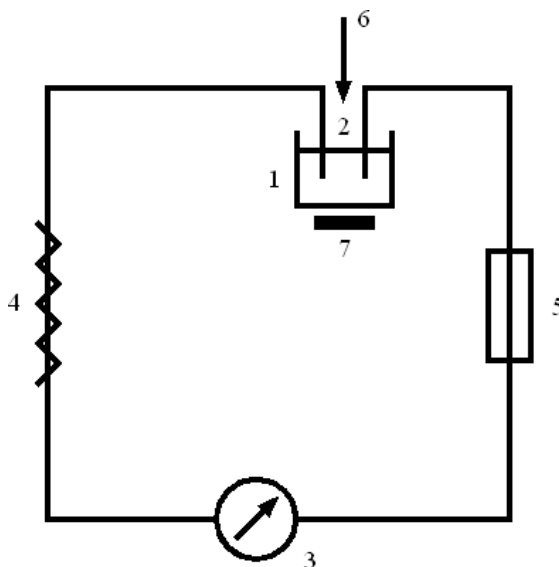


Рис. 2.1 – Принципова схема установки для потенціометричного титрування з біметалічними електродами (некомпенсаційний метод):

1 – розчин, що аналізується; 2 – електроди; 3 – гальванометр; 4 – високоомний опір (сприяє зменшенню сили струму у ланцюгу і внаслідок цього зменшує поляризацію індикаторного електрода); 5 – підсилювач аналітичного сигналу; 6 – бюретка з реактивом; 7 – електромагнітна мішалка

**Лабораторне устаткування та реактиви.** Потенціометрична установка з електродами і електромагнітною мішалкою, бюретка ємкістю  $25 \text{ см}^3$  з устаткуванням до неї, стакан для титрування ємкістю  $\sim 200-300 \text{ см}^3$ ,

промивна колба з дистильованою водою, розчин солі Мора відомої концентрації ( $\sim 0,1$  моль/ $\text{дм}^3$ ); розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4).

### **Порядок виконання роботи**

Задачу, що містить хром (VI), кількісно перенести у стакан для титрування. Додати приблизно  $30 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  (1:4). Стакан помістити на площадку електромагнітної мішалки й увімкнути перемішувач. Занурити у розчин електроди ( $\text{Pt-W}$ ). Електроди не повинні торкатися стінок і дна стакану (при необхідності долити дистильовану воду). Повільно титрувати розчином солі Мора до різкого відхилення стрілки гальванометра. Титрування припинити і замітити об'єм солі Мора, що витрачено на реакцію із хромом (VI).

### **Обробка експериментальних даних**

Визначити вміст хрому у задачі за рівняннями:

$$m_{\text{Cr}_{\text{зн.}}} = T_{\text{солі Мора}/\text{Cr}} \cdot V_{\text{солі Мора}}$$

або

$$m_{\text{Cr}_{\text{зн.}}} = \frac{C_{N, \text{солі Мора}} \cdot V_{\text{солі Мора}} \cdot M\left(\frac{1}{3} \text{Cr}\right)}{1000},$$

де  $m_{\text{Cr}_{\text{зн.}}}$  – знайдений експериментально вміст хрому, г;  $T_{\text{солі Мора}/\text{Cr}}$  – титр реактиву за речовиною, що визначається (показує, скільки г Cr реагує з  $1 \text{ см}^3$  солі Мора), г/ $\text{см}^3$ ;  $C_{N, \text{солі Мора}}$  – молярна концентрація еквівалента реактиву (показує, скільки моль-еквівалентів солі Мора міститься у  $1 \text{ дм}^3$  розчину), моль/ $\text{дм}^3$ ;  $V_{\text{солі Мора}}$  – об'єм солі Мора, витрачений на реакцію з хромом;  $\text{см}^3$ ;  $M\left(\frac{1}{3} \text{Cr}\right)$  – молярна маса еквівалента хрому (17,33 г/моль).

Розрахувати відносну похибку визначення хрому ( $\delta$ ) за формулою

$$\delta(\%) = \frac{m_{\text{Cr}_{\text{зн.}}} - m_{\text{Cr}_{\text{дійсн.}}}}{m_{\text{Cr}_{\text{дійсн.}}}} \cdot 100,$$

де  $m_{\text{Cr}_{\text{дійсн.}}}$  – дійсний вміст хрому в задачі, що аналізується, г (вказує викладач).

Якщо виконується декілька паралельних визначень, то одержані результати обробити методом математичної статистики.

### **Контрольні питання**

1. Наведіть сутність потенціометричного методу аналізу.
2. Наведіть і проаналізуйте рівняння Нернста.
3. Поясніть різницю між прямою потенціометрією і потенціометричним титруванням. Укажіть переваги і недоліки кожного методу.
4. Критично порівняйте класичне і потенціометричне титрування. Укажіть переваги потенціометричного титрування.
5. Обґрунтуйте вибір електродів для потенціометричного аналізу. Наведіть визначення індикаторного і порівняльного електродів та вимоги до них.
6. Порівняйте критично компенсаційний і некомпенсаційний методи виміру електрорушійних сил (потенціалів). Наведіть і проаналізуйте принципову схему некомпенсаційного методу.
7. Наведіть і проаналізуйте рівняння для розрахунків вмісту хрому і відносної похибки його визначення.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

### **ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЗАЛІЗА (III) З СУЛЬФОСАЛЦИЛОВОЮ КИСЛОТОЮ**

**Мета роботи.** Навчити студентів правильно обирати потрібний для фотометричного визначення реагент, спосіб аналізу, світлофільтр, а також засвоїти навички роботи на фотоелектроколориметрі та виконання конкретних визначень.

**Основні теоретичні положення.** Фотометричний метод аналізу заснований на залежності поглинання світла розчином, що аналізується, від його концентрації. Звичайно для визначення вмісту того чи іншого елемента застосовують фотоелектроколориметри, джерелом світла у яких є лампа розжарювання. Це дозволяє використовувати лише видиму ділянку спектра (380-750 нм), де поглинати світло можуть лише забарвлені сполуки. Тому фотометричний метод складається з двох етапів: переведення елемента, що визначається, у забарвлену сполуку та вимірювання інтенсивності забарвлення розчину (вимірювання світлопоглинання розчину).

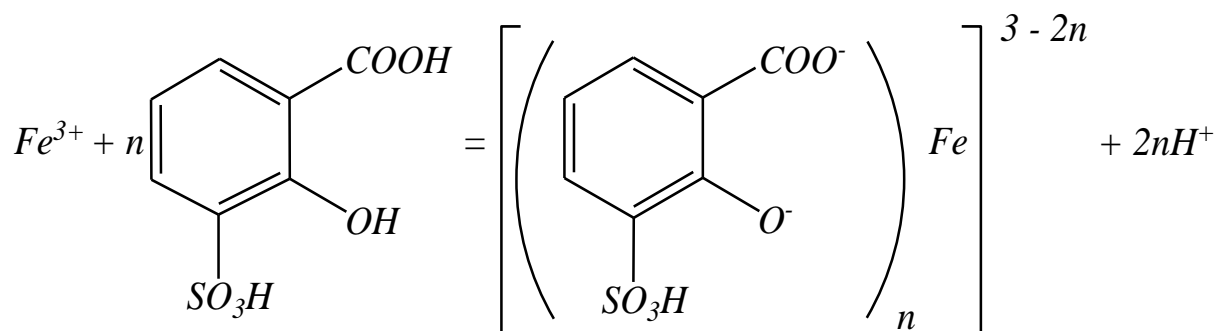
Щоб перевести елемент, що визначають, у забарвлену сполуку найчас-

тіше використовують реакції комплексоутворення з органічними реагентами. Забарвлений комплекс повинен відповідати наступним вимогам:

1. Комплекс повинен бути стійким. У цьому разі елемент, що визначається, повніше зв'язується у комплекс, що сприяє точності аналізу, а також зменшує негативний вплив на визначення сторонніх домішок.

2. Комплекс повинен мати постійний склад. Однією з характерних особливостей комплексів є ступінчате їх утворення. Поряд з комплексом, що відповідає максимальному координаційному числу елемента, що визначається, утворюються також комплекси з меншим координаційним числом, які мають різну інтенсивність забарвлення і, навіть, різні кольори. Це негативно впливає на точність аналізу. Щоб зменшити похибку у цьому разі реакцію проводять у великому надлишку реагенту, що сприяє утворенню переважно комплексу з максимальним координаційним числом.

Часто у якості комплексоутворювача користуються слабкими органічними кислотами. Тому утворення їх комплексів з іонами металів значно залежить від кислотності розчину. Зокрема у даній роботі для переведення заліза (III) у забарвлений комплекс застосовують сульфосаліцилову кислоту



В залежності від концентрації іонів водню можливе утворення трьох комплексних сполук. При pH = 1,8-2,5 утворюється комплексна сполука з n=1 фіолетового кольору. Моносульфосаліцилат заліза має  $\lambda_{max} = 510 \text{ нм}$ , молярний коефіцієнт поглинання  $1,8 \cdot 10^3$  і  $\lg K = 10,45$  (де K – константа стійкості комплексу).

При pH ~ 4,0-8,0 утворюється комплекс з n=2 червоного кольору, з  $\lambda_{max} = 480 \text{ нм}$  і  $\lg K = 24,33$ .

При pH = 9,0-11,5 утворюється комплекс з n=2 жовтого кольору. Трисульфосаліцилат заліза має  $\lambda_{max} = 416 \text{ нм}$ , молярний коефіцієнт поглинання  $5,8 \cdot 10^3$  і  $\lg K = 33,10$ .

При pH > 12,0 комплексна сполука розкладається з утворенням осаду

гідроксиду заліза (рДР = 38,2).

Найбільш стійким комплексом є трисульфосаліцилат заліза. Тому реакцію комплексоутворення проводять у надлишку гідроксиду амонію ( $NH_4OH$ ).

Другим етапом фотометричного аналізу є вимірювання інтенсивності забарвлення комплексу. Відомо, що забарвлення залежить від того, яку ділянку спектру поглинає розчин. При цьому розчин набуває забарвлення, додаткового до поглинаючої частини спектру. Так розчин, забарвлений у жовтий колір, поглинає синю частину спектру. Інтенсивність забарвлення пов'язана з інтенсивністю поглинання, яка в свою чергу залежить від концентрації забарвленого комплексу у розчині і товщини поглинаючого шару. Остання залежність описується законом Бугера-Ламберта-Бера

$$\lg \frac{I_0}{I_l} = A = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

де  $I_0$  – інтенсивність світлового потоку, який входить у розчин, що аналізується;  $I_l$  – інтенсивність світла, що пройшло крізь розчин або, іншими словами, інтенсивність послабленого у наслідок поглинання комплексом світлового потоку. Величина  $\lg \frac{I_0}{I_l}$  – характеризує ступінь послаблення або

поглинання світла при проходженні його через розчин. Вона називається оптичною густиною і позначається буквою  $A$ .  $l$  – товщина поглинаючого шару (кювети з розчином), *см*;  $C$  – концентрація забарвленої сполуки у розчині, *моль/дм<sup>3</sup>*;  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання. Як видно з рівняння, молярний коефіцієнт поглинання чисельно дорівнює оптичній густині одномолярного розчину при товщині поглинаючого шару 1 *см*.

Молярний коефіцієнт поглинання характеризує внутрішні властивості комплексу і не залежить від його концентрації, товщини шару розчину і інтенсивності освітлення. Тому ця величина є найбільш важливою, загально прийнятою характеристикою чутливості фотометричного визначення. Чим більше значення має  $\varepsilon$ , тим чутливішою є реакція.

З рис. 3.1 виходить, що значення молярного коефіцієнта поглинання залежить від довжини хвилі світлового потоку, падаючого на розчин, що аналізується. Це є наслідком вибіркового поглинання світла розчином. Для підвищення чутливості і точності визначення треба користуватися тією

ділянкою спектра, що максимально поглинається розчином. Це досягається монохроматизацією світлового потоку, тобто виділенням з суцільного спектру вузької ділянки з довжиною хвилі  $\sim \lambda_{\text{max}}$ . У якості монохроматорів у фотометричному аналізі використовують світлофільтри – забарвлені скляні пластини або плівки.

Вибір світлофільтра ґрунтується на наступній залежності спектрів поглинання і пропускання: максимум спектра поглинання забарвленого комплексу повинен співпадати з максимумом пропускання (мінімумом поглинання) світлофільтра (рис. 3.1). У практиці світлофільтр вибирають, вимірюючи оптичну густину розчину, що аналізується, поступово з усіма світлофільтрами. У подальшій роботі користуються тим світлофільтром, з яким одержане максимальне значення оптичної густини.

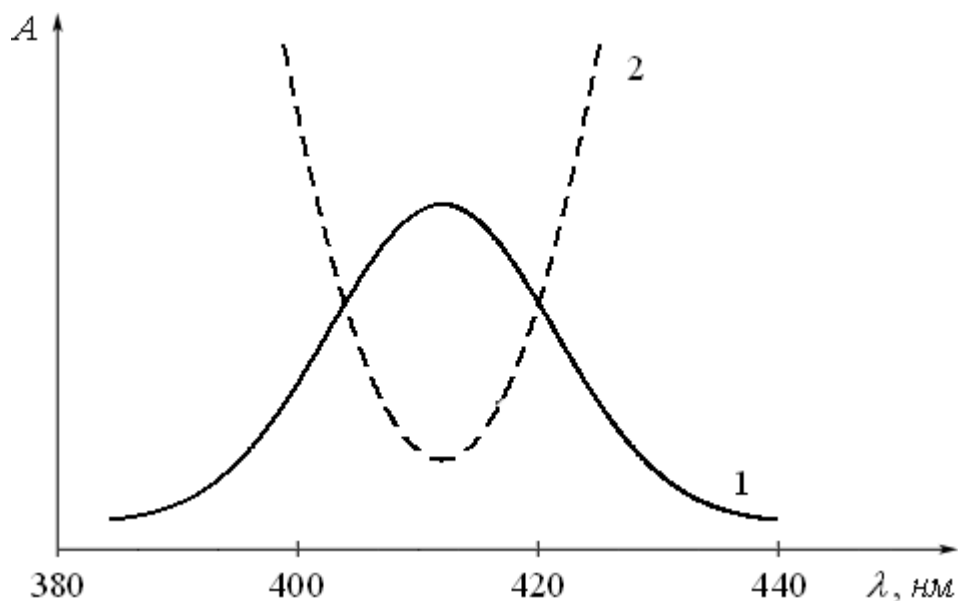


Рис. 3.1. Спектр поглинання трисульфосаліцилатного комплексу заліза (1) і синього світлофільтра (2)

Вимірюють оптичну густину розчину, що аналізується, на фотоелектроколометрі, принципова схема якого наведена на рис. 3.2.

Вміст елементів у фотометричному аналізі найчастіше визначають методом стандартів або методом побудови градуювального графіка.

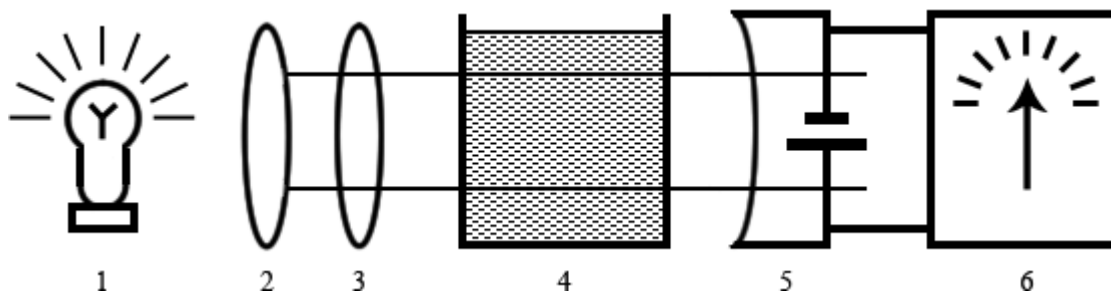


Рис. 3.2. Принципова схема фотоелектроколориметра:

1 – лампа розжарювання; 2 – лінза; 3 – світлофільтр; 4 – кювета з розчином, що аналізується; 5 – фотоелемент; 6 – прилад, що реєструє

Перший метод простіший, швидкий, але менш точний і може бути застосованим лише до забарвлених сполук, що підкоряються закону Бугера-Ламберта-Бера. Другий метод більш універсальний і точніший, але потребує більшого часу на виконання. Вміст заліза у даній роботі визначається за методом стандартів.

**Лабораторне устаткування та реактиви.** Фотоелектроколориметр з набором кювет, мірні колби ємкістю  $100 \text{ см}^3$  бюретка ємкістю  $25 \text{ см}^3$ , стандартний розчин заліза (III) з концентрацією  $0,56 \text{ мг/дм}^3$ , сульфосаліцилова кислота (10% розчин), розчин гідроксиду амонію (1:4).

#### **Порядок виконання роботи**

Задачу, що містить залізо (III), кількісно перенести у мірну колбу ємністю  $100 \text{ см}^3$ . Додати приблизно  $5 \text{ см}^3$  розчину сульфосаліцилової кислоти. Далі по краплям додавати у розчин гідроксид амонію до зміни забарвлення на жовте і надлишок  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $10 \text{ см}^3$ ). Розчин розвести до риски дистильованою водою і перемішати. Оптичну густину розчину ( $A_x$ ) вимірювати за допомогою фотоелектроколориметра у кюветі товщиною  $1 \text{ см}$  з синім світлофільтром.

У другу мірну колбу ємністю  $100 \text{ см}^3$  помістити стандартний розчин заліза (III) з відомою концентрацією. Далі готувати розчин як вказано вище. Вимірювати оптичну густину стандартного розчину заліза ( $A_{\text{ст.}}$ ) за тих же умов.

#### **Обробка експериментальних даних**

Визначити вміст заліза за рівнянням

$$C_{\text{Fe}_{\text{зн.}}} = C_{\text{Fe}_{\text{ст.}}} \cdot \frac{A_x}{A_{\text{ст.}}},$$



де  $C_{Fe_{зн.}}$  – знайдений експериментально вміст заліза у задачі, мг;  $C_{Fe_{ст.}}$  – вміст заліза у стандартному розчині, мг;  $A_x$  – оптична густина розчину, що аналізується;  $A_{ст.}$  – оптична густина стандартного розчину.

Визначити відносну похибку визначення заліза ( $\delta$ ) за рівнянням

$$\delta(\%) = \frac{C_{Fe_{зн.}} - C_{Fe_{дійсн.}}}{C_{Fe_{дійсн.}}} \cdot 100,$$

де  $C_{Fe_{зн.}}$  – дійсний вміст заліза в задачі, що аналізується, мг (вказує викладач).

Якщо виконується декілька паралельних визначень, то одержані результати обробити методом математичної статистики.

### **Контрольні питання**

1. Наведіть сутність фотометричного аналізу.
2. Укажіть спектральний інтервал вимірювання інтенсивності світлопоглинання у фотометричному аналізі і обґрунтуйте необхідність переведення елемента, що аналізується, у забарвлений комплекс та вимоги до нього.
3. Наведіть і проаналізуйте закон Бугера-Ламберта-Бера.
4. Поясніть фізичну сутність молярного коефіцієнта поглинання і проаналізуйте вплив чинників на його величину.
5. Поясніть призначення світлофільтрів та обґрунтуйте їх вибір.
6. Наведіть і проаналізуйте принципову схему фотоелектроколориметра.
7. Наведіть і проаналізуйте рівняння для розрахунків вмісту заліза та відносної похибки його визначення.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4

### **ЯКІСНЕ ТА НАПІВКІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ХРОМУ (МАРГАНЦЮ ТОЩО) АТОМНО-ЕМІСІЙНИМ СПЕКТРАЛЬНИМ МЕТОДОМ НА СТИЛОСКОПІ "СПЕКТР"**

**Мета роботи.** Ознайомити студентів з атомно-емісійним спектральним методом, засвоїти навички роботи на стилоскопі "Спектр" та оволодіти методами виконання конкретних якісних і напівкількісних визначень елемен-

тів у рудах, сталях, чавунах, феросплавах тощо.

**Основні теоретичні положення.** Атомно-емісійний спектральний аналіз спирається на вивчення атомних спектрів випромінювання. Ці спектри одержують при збудженні атомів елемента, що визначається. Енергія, що необхідна для переходу атома з основного стану у збуджений, називається енергією збудження. Metали є легкозбуджуваними (енергія збудження  $\sim 2-5$  eV) елементами; інертні гази,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $S$  мають високі потенціали збудження ( $\sim 9-20$  eV). Джерелом збудження звичайно є електричний розряд (дуга або іскра). Температура дуги досягає  $5000-7000^\circ C$ , іскри –  $7000-12000^\circ C$ . Іскра дозволяє збуджувати і важкозбуджувані елементи. У джерелі збудження відбувається випарювання, атомізація речовини, що аналізується, поглинання енергії атомами. При цьому електрони переходять на більш високі енергетичні рівні. У збудженому стані, що є нестійким, електрон знаходиться  $\sim 10^{-7}-10^{-8}$  с і повертається на нижчий рівень, випромінюючи квант енергії

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

де  $E_2$  і  $E_1$  – енергія верхнього і нижнього рівнів, eV;  $\nu$  – частота випромінювання, Гц;  $h$  – стала Планка ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с);  $c$  – швидкість світла ( $3 \cdot 10^{10}$  см/с);  $\lambda$  – довжина хвилі випромінювання, нм.

Збуджений атом може повернутися в нормальний (стаціонарний) стан різним шляхом (мал. 6.1). Він може відразу перейти з рівня 3 на стаціонарний (0), випромінюючи енергію  $\Delta E = E_3 - E_0$ , а може перейти, наприклад, на перший енергетичний рівень ( $\Delta E = E_3 - E_1$ ) а потім – на стаціонарний рівень ( $\Delta E = E_1 - E_0$ ). Випромінювана енергія має різну частоту і довжину хвилі

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta E}.$$

Випромінювання будь-якої однієї довжини хвилі, що відповідає певному енергетичному переходу у збудженому атомі, називають спектральною лінією. Наслідком переходу електронів у атомі з різних верхніх енергетичних рівнів на стаціонарний рівень є поява серії спектральних ліній з різною довжиною хвилі. Якщо спектральні лінії розташувати по зростанню довжини хвилі одержимо спектр.

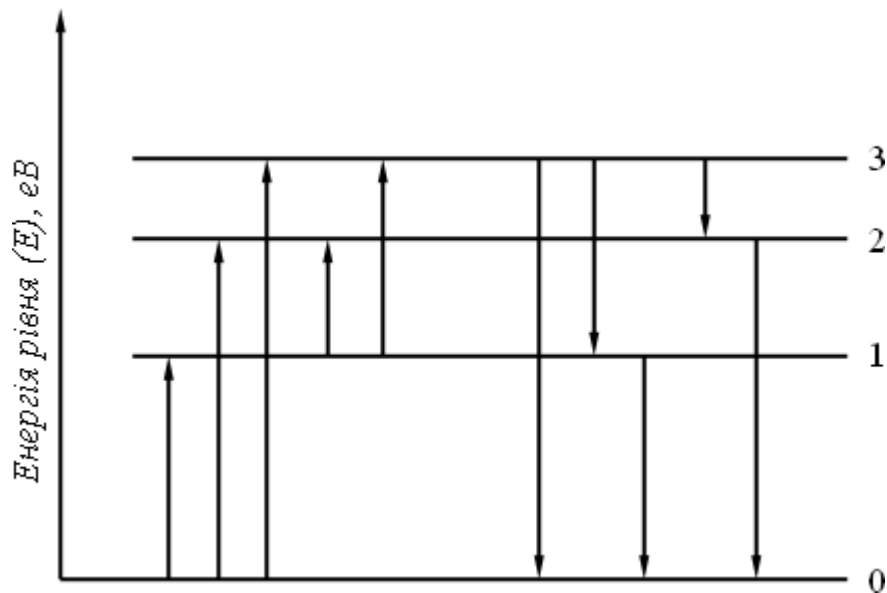


Рис. 4.1. Схема, що пояснює енергетичні переходи у збудженому атомі:  
 ↑ – поглинання енергії; ↓ – випромінювання (емісія) енергії

Атоми різних елементів мають специфічну кількість електронів і систему енергетичних рівнів. Тому і спектр кожного елемента (кількість ліній і довжина їх хвиль) є індивідуальним. Чим більше заряд ядра елемента, тим більш складним є його спектр. Наприклад, у спектрі водню всього 21 лінія, а у спектрі заліза ~5000.

Для аналізу використовують лише найбільш характерні лінії елемента (аналітичні, останні). Аналітичні лінії різних елементів наводяться у спеціальних таблицях. Наприклад, для хрому характерні лінії з довжиною хвилі 520,4; 520,6 і 520,8 нм. Аналітичні лінії марганцю мають довжину хвилі 601,3; 601,6; 602,1 нм і т.д.

Якісний спектральний аналіз засновано на наявності (або відсутності) у спектрі речовини, що аналізується, ліній, характерних для даного елемента. Кількісний аналіз ґрунтується на прямій залежності інтенсивності спектральних ліній від вмісту елемента.

Стилоскоп "Спектр" дозволяє швидко визначити вміст елемента лише напівкількісно, з похибкою у 10-20%. При визначенні вмісту елемента порівнюють інтенсивність його аналітичних ліній з інтенсивністю близько розташованих ліній заліза. Такі групи ліній і їх фотографії (рис. 4.2, табл. 4.1) наводяться у довідниках. До кожної групи ліній додаються спеціальні таблиці (табл. 4.2), що показують залежність вмісту елемента від співвідношення інтенсивності ліній у групі. Оцінку інтенсивності ліній на стилоскопі "Спектр"

проводять візуально, спостерігаючи спектр у окулярі спектрального приладу. Потрібну ділянку спектра виводять у поле зору за допомогою маховика, на якому нанесена шкала і символи елементів, що визначаються. До стилоскопу додається дисперсійна крива (рис. 4.3), що дозволяє зв'язати шкалу маховика з довжиною хвилі спектральних ліній.

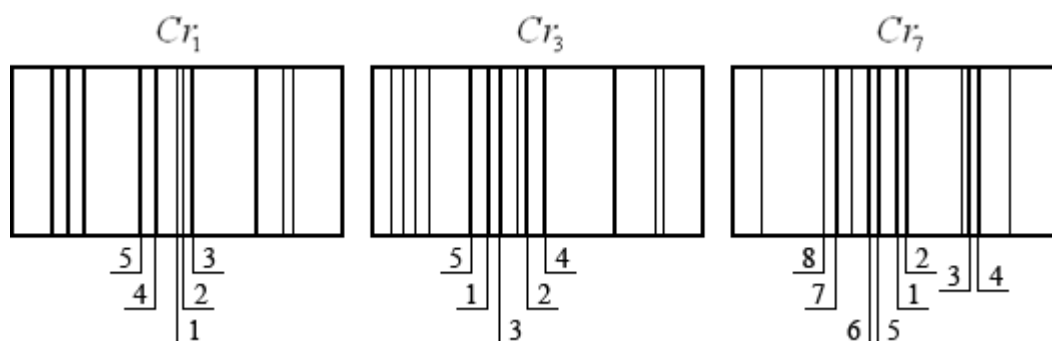


Рис. 4.2. Групи ліній, що використовуються при визначенні вмісту хрому у сталях, сплавах тощо

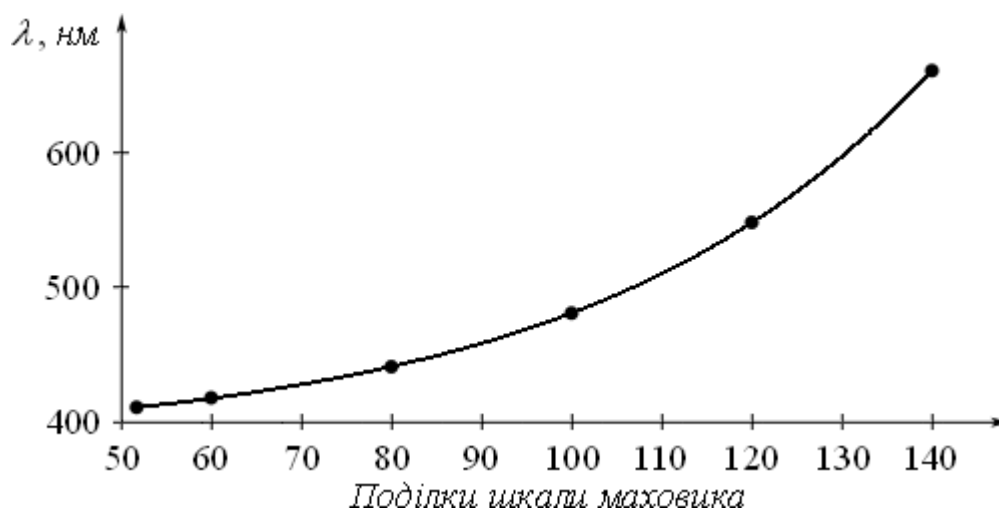


Рис. 4.3. Дисперсійна крива стилоскопу "Спектр"

У якості елемента диспергації у стилоскопі "Спектр" застосовується скляна призма. Вона розкладає випромінювання у спектр.

Сталь (чавун, сплав тощо), що аналізується, готується у вигляді бруска довжиною 50-100 мм. Сторони бруска заточуються наждаком. Другий електрод – мідне коло, що обертається.

Таблиця 4.1 – Характерні лінії хрому та лінії заліза, що використовуються для визначення вмісту хрому

Група	Номер лінії; довжина її хвилі, <i>нм</i>	
	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>
$Cr_1$	1 – 520,4	4 – 520,2
	2 – 520,5	5 – 519,8
	3 – 520,8	
$Cr_3$	1 – 464,6	3 – 464,7
	2 – 465,2	4 – 465,4
		5 – 463,5
$Cr_7$	1 – 536,5	3 – 536,3
	2 – 534,8	4 – 537,1
		5 – 534,1
		6 – 533,9
		7 – 533,3
		8 – 532,4

Таблиця 4.2 – Співвідношення інтенсивності ліній хрому і заліза залежно від вмісту хрому в речовині, що аналізується

Вміст хрому, % мас.	Співвідношення інтенсивності ліній <i>Cr - Fe</i> у групах		
	$Cr_1$	$Cr_3$	$Cr_7$
0,05	1 = 4	1 << 3, 1 ≤ 5	
0,1	1 ≤ 3	1 ≤ 3, 1 ≥ 5	
0,2	1 ≥ 3		
0,3		1 = 3	1 = 7
0,4		1 ≥ 3	1 ≥ 7
0,7			2 = 7
1,0			1 = 6, 2 ≥ 7
1,5			1 < 5, 1 > 6
2,5			2 = 6
5,0			1 ≥ 8, 2 = 5
10,0			1 = 4, 2 = 8
20,0			1 > 4, 2 ≤ 4

**Лабораторне устаткування.** Стилоскоп "Спектр", набір електродів з речовини, що аналізується, шаблони для встановлення відстані між електродами, дисперсійна крива приладу, атлас спектру заліза.

### **Порядок виконання роботи**

Перед початком роботи на стилоскопі "Спектр" уважно розгляньте правила техніки безпеки при роботі па спектральних приладах!

На електродну площадку помістіть брусок з речовини, що аналізується, та за допомогою шаблонів установіть необхідну відстань між електродами (1-2 мм).

Повертаючи маховик, виведіть у поле зору ділянку спектра з довжиною хвилі  $\sim 519-521$  нм (група ліній  $Cr_1$ ).

Ввімкніть прилад і спостерігайте через окуляр спектр речовини, що аналізується.

По наявності (або відсутності) у спектрі характерних для хрому ліній при довжині хвилі 520,4; 520,6; 520,8 нм зробіть висновок про наявність (або відсутність) хрому в речовині, що аналізується.

При наявності хрому, визначте його вміст, користуючись рис. 4.2 і табл. 4.2. При необхідності аналізуйте співвідношення інтенсивності ліній у групах  $Cr_3$  і  $Cr_7$ .

### **Обробка експериментальних даних**

Одержані результати занесіть до табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Експериментальні дані

Речовина, що аналізується	Наявність хрому у зразку (+, -)	Вміст хрому у зразку, % мас.
Зразок №1		
Зразок №2		

### **Контрольні питання**

1. Наведіть сутність атомно-емісійного спектрального аналізу.
2. Наведіть визначення спектральної лінії.
3. Наведіть та проаналізуйте взаємозв'язок понять: частота випромінювання, довжина хвилі, енергія фотона.
4. Поясніть, на чому заснований якісний спектральний аналіз.
5. Поясніть сутність та порядок виконання кількісного спектрального

аналізу на стилоскопі "Спектр".

6. Наведіть та проаналізуйте джерела збудження атомно-емісійного спектрального аналізу.

7. Наведіть і проаналізуйте диспергуючі вузли спектральних приладів.

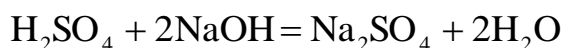
## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5

### ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РЕАКЦІЇ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ

**Мета роботи.** Визначити тепловий ефект реакції нейтралізації кислоти лугом. Навчити студентів практичним навикам проведення термохімічних досліджень.

**Основні теоретичні положення.** Хімічні реакції проходять з виділенням або поглинанням теплоти. Тепловим ефектом реакції називають зміну ентальпії системи ( $\Delta H$ ) при постійних тиску і температурі, розраховану на стехіометричні кількості реагуючих речовин.

Дослідним шляхом показано, що нейтралізація 1 моль-екв будь-якої сильної кислоти сильною основою в розведених розчинах завжди супроводжується майже одним і тим же екзотермічним тепловим ефектом, що дорівнює (-56,9 кДж/моль). З позиції теорії електролітичної дисоціації даний факт пояснюється тим, що в розведених розчинах реакція нейтралізації зводиться лише до утворення молекул води з йонів  $H^+$  та  $OH^-$



або в йонній формі



Якщо ж нейтралізується слабка кислота сильною основою або сильна кислота – слабкою основою, то тепловий ефект реакції буде відрізнятися від (- 56,9 кДж/моль). Це пов'язано з тим, що процес нейтралізації одночасно супроводжується процесом дисоціації слабкої кислоти (основи) на йони. Тому  $\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр.}} + \Delta H_{\text{дис.}}$ .

При змішуванні розчинів сильної кислоти та лугу поряд з нейтралізацією йде їх взаємодія з водою, відбувається розведення розчину, яке також супроводжується виділенням (або поглинанням) теплоти. Тому

тепловий ефект, який визначається при проведенні досліду ( $\Delta H_{\text{сум}}$ ), є сумарною величиною

$$\Delta H_{\text{сум}} = \Delta H_{\text{нейтр.}} + \Delta H_{\text{розв.кисл.}} + \Delta H_{\text{розв.лугу.}}$$

Якщо вихідна концентрація кислоти в декілька разів більша за концентрацію лугу, то величиною  $\Delta H_{\text{розв.лугу}}$  можна знехтувати і прийняти, що  $\Delta H_{\text{сум}} = \Delta H_{\text{нейтр.}} + \Delta H_{\text{розв.кисл.}}$ .

Термохімічні вимірювання проводять в калориметричних установках. Найпростіший калориметр являє собою посуд з тепловою ізоляцією. Він складається із тонкостінного скляного стакану, який поміщають на дерев'яну (коркову) підставку усередині іншого стакану. Повітряний прошарок між стаканами відіграє роль ізолюючої оболонки між калориметром та оточуючим середовищем. При проведенні досліду треба визначити водяний еквівалент калориметра ( $W$ ), що являє собою кількість тепла, необхідного для нагрівання калориметричної системи на один градус. До складу калориметричної системи входять усі частини калориметра, що беруть участь в теплообміні: внутрішній стакан, термометр, пробірка, а також певна кількість рідини (води, кислоти, лугу), що знаходиться в стакані. Водяний еквівалент калориметра визначають за співвідношенням

$$W = C_{\text{ск.}} \cdot m_{\text{ст.}} + C_{\text{терм.}} \cdot V_{\text{терм.}} + C_{\text{розч.}} \cdot m_{\text{розч.}}$$

де  $C_{\text{ск.}}$  - питома теплоємність скла (0,79 Дж/г·К);

$m_{\text{ст.}}$  - маса внутрішнього стакану, г;

$C_{\text{терм.}}$  - об'ємна теплоємність скла і ртуті (1,93 Дж/см<sup>3</sup>·К);

$V_{\text{терм.}}$  - об'єм ртутного резервуара термометра, зануреного в розчин (5 см<sup>3</sup>);

$C_{\text{розч.}}$  - питома теплоємність розчину (4,2 Дж/г·К);

$m_{\text{розч.}}$  - маса розчину, г.

Масу розчинів обчислюють з об'ємів, прийнявши густину рідин рівною 1 г/см<sup>3</sup>.

Вимірювання температури в ході досліду здійснюють за допомогою термометра Бекмана з точністю 0,01 градуса. Термометр Бекмана – це ртутний термометр, що відрізняється від звичайних значно більшим за об'ємом резервуаром ртуті і значно довшим вузьким капіляром. Шкала термометра вміщує лише 5 градусів і розділена на соті частки градуса.



Завдяки цьому незначні зміни температури спричиняють значні переміщення стовпчика ртуті в капілярі, що забезпечує необхідну точність вимірювання. Іншою особливістю термометра Бекмана є верхній резервуар ртуті, за рахунок якого можна змінювати кількість ртуті в нижньому (основному) резервуарі. Це дозволяє перелаштовувати термометр на різні інтервали температур (від  $-30$  до  $+150^{\circ}\text{C}$ ). Із сказаного зрозуміло, що термометром Бекмана не можна вимірювати абсолютну температуру, а лише її зміну.

Точне вимірювання зміни температури ( $\Delta T$ ) в ході досліду неможливе, бо одночасно з процесами, що перебігають у калориметрі, має місце теплообмін з навколишнім середовищем. Для урахування кінетики теплообмінних процесів калориметра з навколишнім середовищем і для точного визначення зміни температури під час реакції нейтралізації дослід поділяється на три стадії (рис. 5.1):

а) початкова, коли температура розчину змінюється тільки за рахунок теплообміну з навколишнім середовищем. Стадія продовжується до того часу, поки не встановиться рівномірний хід зміни температури (5 – 6 хв.);

б) головна, коли в калориметрі відбувається виділення (або поглинання) теплоти при протіканні реакції і одночасно має місце теплообмін з навколишнім середовищем (2 хв.);

в) заключна, коли зміна температури знову відбувається лише внаслідок теплообміну з навколишнім середовищем (5 – 6 хв.).

Зміну температури ( $\Delta T$ ) визначають екстраполяцією на вертикаль, яку проводять через середину основного періоду.

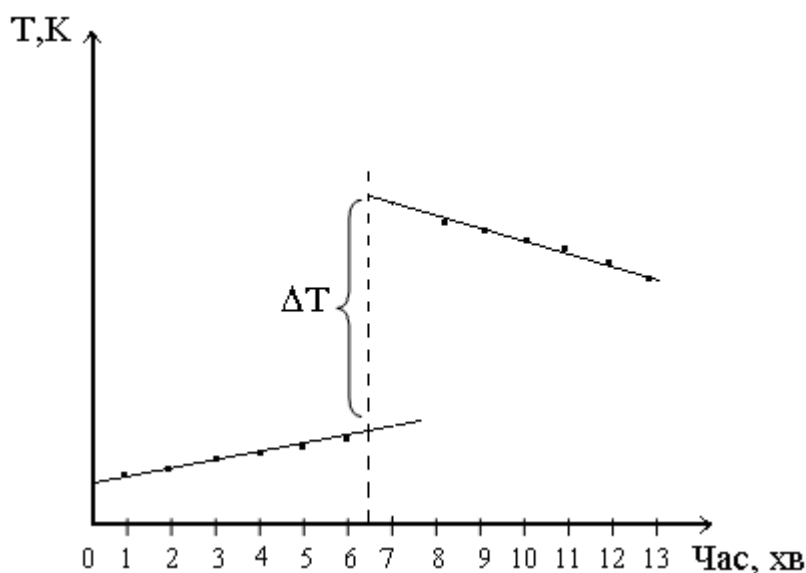


Рис. 5.1. Графічне визначення  $\Delta T_{\text{нейтр}}$ .

**Лабораторне устаткування та реактиви.** Калориметр, термометр Бекмана, мірні циліндри (25 і 250 см<sup>3</sup>), пробірка, секундомір, розчини сульфатної кислоти (2,5 н) та гідрату окису натрію (0,25 н).

### **Порядок виконання роботи**

1. Визначення теплового ефекту розведення кислоти. У внутрішній стакан калориметра налити 250 см<sup>3</sup> дистильованої води. У пробірку налити 25 см<sup>3</sup> розчину кислоти і помістити її у стакан з водою. Попередньо налаштований термометр Бекмана занурити у воду. Вимірювати температуру протягом 6 хвилин через однакові проміжки часу (1 хв.). На шостій хвилині (після виміру температури) вилити кислоту у воду і перемішати розчин. Продовжити заміри температури протягом 7 хвилин. Після закінчення досліду вилити розчин із стакана і вимити стакан дистильованою водою.

2. Визначення загального теплового ефекту реакції нейтралізації та розведення кислоти. У внутрішній стакан калориметра налити 250 см<sup>3</sup> лугу. У пробірку налити 25 см<sup>3</sup> розчину кислоти і помістити її в стакан з лугом. Далі дослід проводити так само, як і при визначенні теплового ефекту розведення кислоти.

Результати дослідів занести у табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Зміна температури розчинів у процесах розведення кислоти та її нейтралізації лугом

Час, хв.	Показання термометра Бекмана при	
	взаємодії H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> і H <sub>2</sub> O	взаємодії H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> і NaOH
1		
2		
...		
13		

### **Обробка експериментальних даних**

1. За отриманими даними побудувати графіки зміни температур у процесі дослідів.  $\Delta T_{\text{розв.кисл.}}$  та  $\Delta T_{\text{сум}}$  визначити екстраполяцією прямих на вертикаль, яка проведена на шостій з половиною хвилині.

2. Визначити водяний еквівалент калориметра.

3. Визначити тепловий ефект процесу розведення кислоти за рівнянням

$$\Delta H_{\text{розв.кисл.}} = \Delta T_{\text{розв.кисл.}} \cdot W.$$

4. Визначити загальний тепловий ефект реакції взаємодії кислоти з лугом за рівнянням

$$\Delta H_{\text{сум.}} = \Delta T_{\text{сум.}} \cdot W.$$

5. Визначити тепловий ефект реакції нейтралізації кислоти лугом за рівнянням

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = \Delta H_{\text{сум.}} - \Delta H_{\text{розв.кисл.}}.$$

6. Визначити тепловий ефект реакції нейтралізації кислоти лугом на 1 моль – екв реагуючих сполук за рівнянням

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{\text{нейтр.}}}{n},$$

де  $n$  – число еквівалентів кислоти (лугу)  $n = \frac{C_N \cdot V}{1000}$ ,

де  $C_N$  – молярна концентрація еквівалента кислоти (лугу), моль/дм<sup>3</sup>;

$V$  – об'єм кислоти (лугу), см<sup>3</sup>.

7. Визначити відносну похибку досліду за рівнянням

$$\delta(\%) = \frac{\Delta H - 56,9}{56,9} \cdot 100.$$

### **Контрольні питання**

1. Наведіть визначення теплового ефекту реакції.
2. Дайте пояснення причини сталості теплового ефекту реакції нейтралізації сильної кислоти сильним лугом.
3. Наведіть визначення водяного еквівалента калориметра.
4. Поясніть, як враховується вплив теплообміну калориметра з зовнішнім середовищем на величину вимірюваного дослідним шляхом теплового ефекту.
5. Наведіть визначення теплоємності.
6. Наведіть чинники, що впливають на тепловий ефект реакції.
7. Поясніть, який знак має тепловий ефект реакції нейтралізації.
8. Наведіть і проаналізуйте рівняння для обчислення теплового ефекту реакції розведення кислоти водою.
9. Наведіть і проаналізуйте рівняння для обчислення теплового ефекту реакції взаємодії розчинів кислоти і лугу.

10. Поясніть, чому потрібно визначати тепловий ефект реакції у розрахунку на 1 моль-екв реагуючих речовин.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6

### ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ ФЕРУМ (III) ХЛОРИДУ З КАЛІЙ ЙОДИДОМ

**Мета роботи.** Визначити константу рівноваги реакції взаємодії Ферум (III) хлориду з Калій йодидом при різних початкових концентраціях вихідних речовин. Ознайомити студентів з особливостями стійкого рівноважного стану гомогенних хімічних реакцій.

**Основні теоретичні положення.** З будь-якого початкового стану хімічна реакція протікає самочинно до певного стану, який відповідає стану хімічної рівноваги. Рівноважним називається такий термодинамічний стан системи, який не змінюється у часі при сталих зовнішніх умовах, причому ця незмінність не зумовлена протіканням будь-якого зовнішнього процесу. Стійка рівновага – це рівновага, при якій система, що була виведена із стану рівноваги, сама повертається в нього після припинення будь-якої зовнішньої дії.

Головними ознаками стійкої рівноваги є:

1. Незмінність рівноважного стану при збереженні зовнішніх умов сталими величинами.
2. Рухливість рівноваги, тобто самочинне відновлення рівноваги при припинення зовнішньої дії.
3. Динамічний характер рівноваги, тобто встановлення та збереження рівноваги внаслідок рівності швидкостей прямої та зворотної реакції.
4. Можливість підходу до стану рівноваги з двох протилежних боків.
5. Мінімальне значення вільної енергії і максимальне значення ентропії.

Кількісною характеристикою рівноважного стану є константа рівноваги, яка характеризує ступінь перетворення речовин при перебігу реакції.

Константа рівноваги хімічної реакції – це відношення добутку рівноважних числових характеристик продуктів реакції до добутку

рівноважних числових характеристик вихідних речовин, узятих у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні хімічної реакції.

В якості числових характеристик речовин використовують молярні концентрації, парціальні тиски або мольні частки речовин.

Константа рівноваги хімічної реакції не залежить від початкової концентрації вихідних і кінцевих речовин, але залежить від хімічної природи речовин і температури. Вона змінюється у широкому інтервалі значень.

$$0 < K < \infty.$$

Рівність константи рівноваги нулю або нескінченності значило б, що концентрації деяких речовин дорівнюють нулю або нескінченності. Перше для оборотної реакції неможливе, друге – немає фізичного сенсу.

Для гомогенної хімічної реакції  $aA + bB = dD + eE$  константу рівноваги можна записати різними способами:

1. Через рівноважні молярні концентрації речовин -  $C_{\text{рівн.і}}$

$$K_C = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b}.$$

2. Через рівноважні парціальні тиски речовин –  $P_{\text{рівн.і}}$

$$K_P = \frac{P_D^d \cdot P_E^e}{P_A^a \cdot P_B^b}.$$

3. Через мольні частки –  $X_{\text{рівн.і}}$

$$K_X = \frac{X_D^d \cdot X_E^e}{X_A^a \cdot X_B^b}.$$

Константи рівноваги, виражені різними способами, пов'язані між собою.

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta\nu} = K_X (P_{\text{зар.}})^{\Delta\nu},$$

де  $\Delta\nu$  - зміна числа молів газів.

Залежність константи рівноваги реакції від температури описується рівнянням ізобари – ізохори

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{і} \quad \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

Вплив температури на константу рівноваги хімічної реакції залежить від знаку теплового ефекту реакції. Якщо  $\Delta H > 0$ , то з ростом температури збільшується константа рівноваги. При  $\Delta H < 0$  з ростом температури константа рівноваги зменшується. Якщо  $\Delta H = 0$ , то температура не впливає

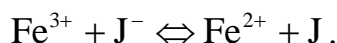
на величину константи рівноваги.

Константа рівноваги реакцій має велике практичне значення. Знаючи її величину, можна розрахувати вихід продуктів, визначити напрям реакції і шляхи збільшення виходу продуктів. Якщо  $K > 1$ , вихід продуктів наближається до 100 %, рівновага зміщена праворуч. Якщо  $K < 1$ , вихід продуктів наближається до 0 %, рівновага зміщена ліворуч.

У даній роботі досліджується рівновага хімічної реакції



В йонному вигляді рівняння реакції можна записати наступним чином



**Лабораторне устаткування та реактиви.** Бюретки ємкістю 25 см<sup>3</sup> і 50 см<sup>3</sup>, мірні колби ємкістю 100 см<sup>3</sup>, мірні піпетки ємкістю 10 см<sup>3</sup>, розчини KJ, FeCl<sub>3</sub> (0,02M), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,01M) і крохмалю.

**Порядок виконання роботи.** У три пронумеровані мірні колби за допомогою бюретки ємкістю 50 см<sup>3</sup> налити по 40 см<sup>3</sup> розчину KJ. Потім у колбу №1 з бюретки ємкістю 50 см<sup>3</sup> додати 30 см<sup>3</sup> розчину FeCl<sub>3</sub> і довести об'єм розчину дистильованою водою до 100 см<sup>3</sup>. Щільно закрити колбу пробкою, швидко перемішати розчин і зафіксувати час його приготування.

У колби №2 і №3 відповідно додати 35 і 40 см<sup>3</sup> розчину FeCl<sub>3</sub> і довести об'єм до 100 см<sup>3</sup> дистильованою водою. Колби закрити пробками, швидко перемішати і зафіксувати час приготування розчинів. Розчини готувати з інтервалом у часі 3 – 5 хвилин.

Через 10 хвилин після приготування розчинів пронумерованими мірними піпетками відібрати першу пробу з кожного розчину. Потім проби відбирати через 30, 40, 50 хвилин від часу приготування розчинів. За час відбору проби вважати момент зливу розчину з піпетки у колбу для титрування. Час відбору проби відмічати з точністю до хвилини.

Одразу ж після відбору першої проби відтитрувати йод, що виділився у результаті реакції, 0,01M розчином Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Розчин Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> додавати до блідо-жовтого забарвлення аналізуємого розчину. Потім додати кілька крапель розчину крохмалю і дотитрувати аналізуємий розчин до зникнення синього кольору. Блідо-синє забарвлення розчину, що може з'явитися через деякий час після закінчення титрування, не враховується. Піпетку перед відбором проби треба промити розчином, що аналізують.

Якщо результати двох останніх титрувань проби, взятої з однієї колби, будуть відрізнятись на 0,2 – 0,4 мл, то можна вважати, що наступила рівновага.

Отримані експериментальні дані занести в табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Експериментальні дані титрування

№ п/п	Час від початку дослідку, хв.	Об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витрачений на титрування $\text{I}_2$ , $\text{cm}^3$		
		Колба №1	Колба №2	Колба №3
1	10			
2	30			
3	40			
4	50			

### Обробка експериментальних даних

1. Розрахувати початкову концентрацію вихідних речовин  $\text{KJ}$  і  $\text{FeCl}_3$  в реакційній суміші за рівняннями

$$C_{\text{Fe}^{3+}, \text{сум}} = \frac{C_{0, \text{FeCl}_3} \cdot V_{\text{FeCl}_3}}{V_{\text{сум}}};$$

$$C_{\text{J}, \text{сум}} = \frac{C_{0, \text{KJ}} \cdot V_{\text{KJ}}}{V_{\text{сум}}},$$

де  $C_{0, \text{FeCl}_3}$  і  $C_{0, \text{KJ}}$  - відповідно початкові концентрації розчинів  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{KJ}$ , моль/л;  $V_{\text{FeCl}_3}$  і  $V_{\text{KJ}}$  - відповідно об'єми розчинів  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{KJ}$ , взятих для приготування реакційної суміші,  $\text{cm}^3$ ;  $V_{\text{сум}}$  - загальний об'єм реакційної суміші,  $\text{cm}^3$ .

2. Визначити концентрації йоду в ході реакції, а також рівноважну концентрацію йоду за рівнянням

$$C_{\text{I}} = \frac{C_{0, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V},$$

де  $C_{0, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  - початкова концентрація розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , моль/л,  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  - об'єм  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , який витрачено на титрування аналізованої проби,  $\text{cm}^3$ ;  $V$  - об'єм проби, взятої для аналізу,  $\text{cm}^3$ .

3. Визначити рівноважну концентрацію  $\text{FeCl}_2$  для трьох розчинів

$$C_{\text{Fe}^{2+}, \text{рівн.}} = C_{\text{J}, \text{рівн.}}$$

Рівноважна концентрація йонів  $\text{Fe}^{2+}$  буде такою ж, як і рівноважна концентрація йоду.

4. Розрахувати рівноважні концентрації  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{KJ}$  за рівняннями

$$C_{\text{Fe}^{3+}, \text{рівн.}} = C_{\text{Fe}^{3+}, \text{сум.}} - C_{\text{Fe}^{2+}, \text{рівн.}}$$

$$C_{\text{J}^-, \text{рівн.}} = C_{\text{J}^-, \text{сум.}} - C_{\text{J}, \text{рівн.}}$$

Розрахункові дані записати у табл. 6.2.

5. Розрахувати константу рівноваги реакції для трьох розчинів різних концентрацій

$$K_C = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}, \text{рівн.}} \cdot C_{\text{J}, \text{рівн.}}}{C_{\text{Fe}^{3+}, \text{рівн.}} \cdot C_{\text{J}^-, \text{рівн.}}}$$

6. Побудувати графік залежності концентрації йоду від часу, визначити момент, коли настає хімічна рівновага.

Таблиця 6.2 – Початкові і рівноважні концентрації речовин у реакційній суміші

№ проби	Концентрації речовин					
	$C_{\text{Fe}^{3+}, \text{сум.}}$	$C_{\text{J}^-, \text{сум.}}$	$C_{\text{J}, \text{рівн.}}$	$C_{\text{Fe}^{2+}, \text{рівн.}}$	$C_{\text{Fe}^{3+}, \text{рівн.}}$	$C_{\text{J}^-, \text{рівн.}}$
1						
2						
3						

### **Контрольні питання**

1. Дайте визначення константи рівноваги.
2. Який термодинамічний стан вважається рівноважним?
3. Дайте основні ознаки стійкого рівноважного стану системи.
4. Наведіть способи вираження константи рівноваги гомогенної хімічної реакції.
5. Як виражається константа рівноваги гетерогенної хімічної реакції через парціальний тиск газів та мольні частки?
6. Як зв'язані між собою константи рівноваги реакції, виражені різними способами?



7. Які чинники впливають на величину константи рівноваги хімічної реакції?
8. Яке рівняння описує вплив температури на константу рівноваги хімічної реакції?
9. Як впливає знак теплового ефекту реакції на залежність константи рівноваги від температури?
10. Яке практичне значення має константа рівноваги хімічної реакції?
11. Яким чином можна вплинути на величину константи рівноваги хімічної реакції?
12. Як розрахувати рівноважні концентрації реагентів, що використовувались у даній лабораторній роботі?
13. За яким рівнянням визначалась константа рівноваги реакції, що використовувалась у даній роботі? Напишіть рівняння реакції.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7

### ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ РОЗЧИННОСТІ ДВОКОМПОНЕНТНОЇ РІДКОЇ СИСТЕМИ З ОБМЕЖЕНОЮ РОЗЧИННІСТЮ РІДИН

**Мета роботи.** Визначити температури розшарування рідких сумішей різного складу бінарної системи з обмеженою взаємною розчинністю і побудувати діаграму: склад системи – температура розшарування.

**Основні теоретичні положення.** Взаємна обмежена розчинність двох рідин спостерігається в системах із значними відхиленнями від ідеальності, коли енергія взаємодії різнорідних молекул значно менша, ніж однорідних. Розчинність таких рідин залежить від температури.

За рівнянням ізобари

$$\frac{d \ln L}{dT} = \frac{\Delta H_p}{RT^2}$$

виходить, що залежність розчинності від температури пов'язана із знаком теплового ефекту, який спостерігається при розчиненні. Якщо при розчиненні теплота поглинається ( $\Delta H_p > 0$ ), то в таких системах взаємна розчинність рідин (L) із зростанням температури збільшується (вода –

анілін, вода – фенол). В іншому разі, коли при розчиненні теплота виділяється ( $\Delta H_p < 0$ ), розчинність рідин буде падати при збільшенні температури (вода – колоїдін, вода – триетіламін). Температура, вище (нижче) якої рідини змішуються в будь-яких співвідношеннях, називається критичною температурою розчинності (точкою Алексеєва).

Існують системи, для яких із зміною температури можлива і зміна знаку теплового ефекту, тобто перехід його від екзотермічного через нуль до ендотермічного, або навпаки. Відповідно до цього повинна змінитися і залежність розчинності даної речовини від температури. Такі системи мають як верхню, так і нижню критичну температуру розчинності (нікотин – вода). Нарешті, існують суміші, для яких при підвищенні (зниженні) температури ще до досягнення повної розчинності має місце фазове перетворення: перехід в газ або в тверду речовину. Для таких систем критичні температури розчинності відсутні.

Для того, щоб одержати повну картину розчинності в системі з двох рідин А і В, які обмежено змішуються, потрібно побудувати діаграму взаємної розчинності. Така діаграма для системи з верхньою критичною температурою розчинності наведена на рис. 7.1. На осі абсцис відкладають склад суміші, а на осі ординат – температури, при яких утворюються однорідні розчини.

Ліва частина кривої показує зростання розчинності рідини В в рідині А при підвищенні температури, а права – зростання розчинності А в В. Будь яка точка під кривою відповідає двухфазній системі. Так, якщо стан системи виражається фігуративною точкою «с ( $c^1$ )», то система складається з двох фаз (шарів): розчину В в А, склад якого визначається точкою «а ( $a^1$ )», і розчину А в В складу «в ( $v^1$ )». При підвищенні температури склади шарів зближуються і в точці «m» розшарування зникає. Вище кривої система - гомогенна, однофазна.

Прямі, що з'єднують точки складу рівноважних шарів (а – в,  $a^1$  –  $v^1$ ), називаються нодами. За правилом Алексеєва, середини нод лежать на одній прямій, що проходить через критичну точку (М).

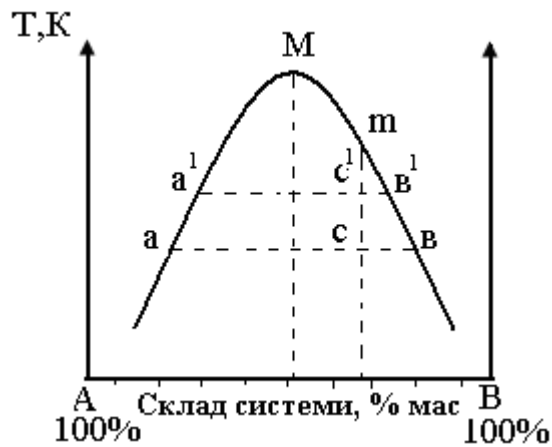


Рис. 7.1. Діаграма взаємної розчинності двох рідин з обмеженою розчинністю, які змішуються з поглинанням тепла

Кількісне співвідношення мас рівноважних фаз знаходять за правилом важеля: співвідношення мас рівноважних фаз зворотно пропорційне відношенню відрізків, що відсікаються фігуративною точкою на ноді. Наприклад, якщо стан системи визначається точкою «с», то

$$\frac{\text{маса розчину В в А (складу "а")}}{\text{маса розчину А в В (складу "в")}} = \frac{bc}{ac}.$$

**Лабораторне устаткування та реактиви.** Електроплита, термометр, стакан, штатив, ампули із сумішшю двох рідин з обмеженою розчинністю (фенол – вода або анілін – вода).

**Порядок виконання роботи.** Ряд ампул з відомим складом обох речовин, що досліджуються, помістити у водяну баню і занурити у воду термометр. Увімкнути електроплиту. Спочатку в ампулах знаходяться два шари рідини, які при перемішуванні утворюють емульсію (тобто непрозору систему). При підвищенні температури в кожній ампулі досягається повна взаємна розчинність рідин, на що вказує зникнення межі поділу між шарами (рідини в ампулах стають прозорі), і емульсії перетворюються на розчини. Відмітити температури, при яких зникає помутніння в кожній ампулі, і записати в таблицю відповідно до складу рідини в ампулі (табл. 7.1).

Після цього вимкнути електроплиту. Воду у стакані повільно охолоджувати. Спостерігаючи зворотну картину – перетворення розчинів на емульсії (появу в розчинах помутніння), – і записати відповідні температури в таблицю експериментальних даних.

Таблиця 7.1 – Експериментальні дані для визначення критичної температури розчинності рідин

№ ампули	Склад суміші, %мас.		Температура, К		
	фенол (анілін)	вода	гомогенізації	гетерогенізації	середня
1...					
б					

Різниця між температурами гомо- і гетерогенізації системи не повинна перевищувати 1 градус. Середня величина з одержаних значень дає температуру, за якої досліджувані рідини розчиняються одна в одній у тому співвідношенні, в якому вони були взяті.

#### **Обробка експериментальних даних**

За даними табл. 7.1 побудувати діаграму розчинності рідин у координатах:  $T_{\text{середня}}$  – склад системи.

За кривою розшарування визначити критичну температуру розчинності рідин та відповідний їй склад суміші речовин.

#### **Контрольні питання**

1. Назвіть основні типи діаграм бінарних рідких розчинів з обмеженою розчинністю речовин. Наведіть приклади.
2. Наведіть і проаналізуйте рівняння ізобари стосовно розчинності рідини у рідині.
3. Сформулюйте правило важеля.
4. Поясніть, як за діаграмою розчинності можна визначити склади, відношення мас та маси окремих фаз залежно від температури.
5. Наведіть визначення критичної температури розчинності.

### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №8

#### **ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА РОЗПОДІЛУ РЕЧОВИНИ МІЖ ДВОМА РІДИНАМИ, ЩО НЕ ЗМІШУЮТЬСЯ**

**Мета роботи.** Ознайомити студентів з властивостями рідин, що не змішуються між собою, навчити визначати коефіцієнт розподілу третього компонента між рідинами, які не розчиняються одна в одній.

**Основні теоретичні положення.** Якщо в систему з двох чистих рідин, що не розчиняються одна в одній, додати невелику кількість третього компонента та перемішати суміш, то згодом встановиться рівновага між двома розчинами третього компонента у двох розчинниках. Здатність речовини розчинятися залежить від хімічної природи речовини і розчинника і визначається характером взаємодії часток розчинника і речовини, що розчиняється. Через це концентрація третього компонента в розчинах буде різною. Збільшення кількості третього компонента в системі визначає пропорційне зростання концентрації цього компонента в обох розчинах, але відношення цих концентрацій при сталій температурі буде величиною сталою. В. Нернст і Н.О. Шилов сформулювали закон розподілу третього компонента між двома рідинами, що не змішуються.

При даній температурі відношення концентрації третього компонента в двох рівноважних рідких фазах, що не змішуються між собою, є величиною сталою, що не залежить від концентрації третього компонента.

$$K_T = \frac{C_{3/1}}{C_{3/2}},$$

де  $C_{3/1}$  і  $C_{3/2}$  - відповідно концентрації третього компонента в першому і другому розчиннику;  $K_T$  - коефіцієнт розподілу, який залежить від природи речовини, що розчиняється, розчинників і температури.

Закон Нернста – Шилова, записаний у такій формі, справедливий, якщо розчинена речовина має однакову молекулярну масу в обох розчинах. У випадку, коли при переході речовини з однієї рідкої фази до другої відбувається її асоціація або дисоціація, закон розподілу записують наступним чином

$$K_T = \frac{C_{3/1}}{C_{3/2}^n},$$

де  $n = \frac{M_{3/1}}{M_{3/2}}$ ;  $M_{3/1}$  і  $M_{3/2}$  - молярні маси третього компонента відповідно в першому та другому розчинниках.

Якщо одна із фаз водна, то концентрацію речовини в ній легко визначити шляхом титрування водними розчинами. Оскільки другий розчин не змішується з водним розчином, то концентрацію речовини в ньому титруванням визначити неможливо. Але її легко знайти по зменшенню

концентрації розчиненої речовини в першому розчині, якщо вся речовина спочатку знаходилась в ньому.

При досягненні рівноваги з першого розчину в другий перейде  $(C_o - C_{3/1}) \cdot V_1$  молів речовини. Тоді концентрацію третього компонента у другому розчині можна розрахувати за рівнянням

$$C_{3/2} = \frac{(C_o - C_{3/1}) \cdot V_1}{V_2}.$$

Якщо об'єми розчинників однакові і не змінюються у процесі розподілу речовини, що розчиняється, то рівняння закону розподілу можна записати наступним чином

$$K_T = \frac{C_{3/1}}{(C_o - C_{3/1})^n},$$

де  $C_o$  - початкова концентрація у водному розчині речовини, що розчиняється;  $C_{3/1}$  - рівноважна концентрація цієї ж речовини після екстрагування.

Розглянуте рівняння закону Нернста – Шилова справедливе лише для ідеальних розчинів, для реальних розчинів в рівнянні треба замінити концентрацію речовини, що розчиняється, на активність.

**Лабораторне устаткування та реактиви.** Струшувач, колби на  $100\text{см}^3$  з пробками, мірні циліндри об'ємом 25 і  $50\text{ см}^3$ , мірні піпетки на  $5\text{см}^3$ , бюретки ємкістю  $25\text{ см}^3$ , водні розчини  $J_2$  чотирьох різних концентрацій, чотирьоххлористий вуглець, крохмаль і розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**Порядок виконання роботи.** У колби з пробками відміряти циліндром по  $25\text{ см}^3$  водного розчину  $J_2$  усіх заданих концентрацій, переходячи від меншої до більшої концентрації, а потім в ці ж колби додати по  $25\text{ см}^3$   $\text{CCl}_4$ . Колби щільно закрити пробками і поставити у струшувач. Струшувати колби з розчинами на протязі 40 хвилин. По закінченні струшування розчини з колб перелити у циліндри і дати постояти розчинам до повного поділу фаз. В той же час, поки йде струшування розчинів, треба визначити початкові концентрації водних розчинів  $J_2$ . Для чого необхідно відібрати пробу розчину ( $5\text{ см}^3$ ) і відтитрувати її у присутності індикатора розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до зникнення синього забарвлення розчину. Титрування кожного розчину повторити 2 - 3 рази. Після повного розділення фаз визначити рівноважні

концентрації  $J_2$  у водному шарі системи таким же чином, як і при визначенні початкових концентрацій водних розчинів  $J_2$ . Результати титрування занести в табл. 8.1.

Таблиця 8.1 – Експериментальні дані титрування

№ проби	Об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витрачений на титрування, $\text{см}^3$									
	До розподілу				$C_o$	Після розподілу				$C_{3/1}$
	1	2	3	$V_{\text{сер.}}$		1	2	3	$V_{\text{сер.}}$	
1										
2										
3										
4										

### Обробка експериментальних даних

1. Розрахувати початкову ( $C_o$ ) і рівноважну ( $C_{3/1}$ ) концентрації водних розчинів  $J_2$  за рівнянням

$$C_{o,J_2} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{р-ну}}}.$$

2. Визначити константу розподілу  $K_T$  і величину “n” графічним способом з рівняння

$$K_T = \frac{C_{3/1}}{(C_o - C_{3/1})^n}.$$

Прологарифмуємо це рівняння

$$\lg K_T = \lg C_{3/1} - n \lg(C_o - C_{3/1}).$$

Рівняння, записане наступним чином, відповідає рівнянню прямої

$$\lg C_{3/1} = \lg K_T - n \lg(C_o - C_{3/1}) \text{ в координатах } \lg C_{3/1} - (C_o - C_{3/1}).$$

За отриманими даними будуємо графік  $\lg C_{3/1} = f[\lg(C_o - C_{3/1})]$ .

Пряма відсікає на осі ординат відрізок, який дорівнює  $\lg K_T$ .  $K_T = \text{antilg } X$ .

Величина “n” визначається як тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис.

$$n = \text{tg}\alpha, \quad \text{tg}\alpha = \frac{AB}{BC}.$$

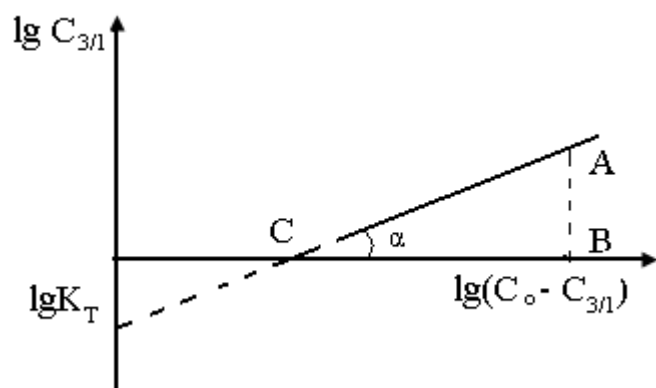


Рис. 8.1. Залежність  $\lg C_{3/1}$  від  $\lg(C_0 - C_{3/1})$

### **Контрольні питання**

1. Сформулюйте закон розподілу Нернста – Шилова.
2. Поясніть причини відхилення від закону розподілу третього компонента між двома рідинами, що не змішуються.
3. Від яких чинників залежить і не залежить коефіцієнт розподілу?
4. Як впливає температура на коефіцієнт розподілу? Напишіть рівняння і поясніть його.
5. Напишіть математичний вираз закону Нернста – Шилова за умови, що в одному з розчинників відбувається дисоціація розчиненої речовини.
6. Яким чином визначають коефіцієнт розподілу? Намалюйте графік і поясніть його.
7. Як визначається величина “n”? Поясніть сутність цього показника.
8. Який процес називається екстрагуванням?
9. Як досягти найбільш повного вилучення речовини з розчину?
10. Поясніть сутність “зонної” плавки.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №9

### **ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ ДВОКОМПОНЕНТНОЇ МЕТАЛЕВОЇ СИСТЕМИ**

**Мета роботи.** Оволодіти методом термічного аналізу, побудувати діаграму плавкості двокомпонентної системи, визначити склад бінарних сплавів.

**Основні теоретичні положення.** Термічний аналіз ґрунтується на



вивченні залежності температур початку та кінця кристалізації (плавлення) системи від її складу. Завданням термічного аналізу є побудова і вивчення діаграм стану (плавкості) та визначення складу сплавів.

Якщо помістити у тигель деяку кількість речовини, нагріти її вище температури плавлення і потім охолоджувати, записуючи через рівні проміжки часу температуру, то графічне зображення результатів експерименту в координатах «температура – час» дасть так звану криву охолодження. Вимірювання температури при охолодженні розплаву здійснюється за допомогою термопари.

Для виконання термічного аналізу треба отримати і вивчити криві охолодження індивідуальних речовин, що складають систему, та їх сумішей різного складу.

Якщо при охолодженні системи не відбуваються ніякі фазові перетворення, які супроводжуються виділенням чи поглинанням тепла, то температура буде рівномірно знижуватися (більш чи менш круто в залежності від швидкості теплообміну з навколишнім середовищем). При зміні фазового стану системи рівномірність у ході кривої порушується. При цьому можливі два випадки. Перший, коли при кристалізації системи склад розплаву не змінюється. Це відповідає охолодженню індивідуальних речовин та сумішей евтектичного складу. В цьому разі температура кристалізації стала і на кривій охолодження спостерігається зупинка температури – горизонтальна ділянка (криві 1-3, рис. 9.1.). Температура залишається постійною, доки вся розплавлена система не закристалізується, тому що в цей час тепловіддача системи в оточуюче середовище компенсується теплотою, що виділяється при кристалізації. Коли затвердіє остання крапля розплаву, температура знову почне рівномірно спадати. В інших випадках, при кристалізації сумішей склад розплаву безперервно змінюється, тому і кристалізація проходить не за сталої температури. На кривій охолодження відсутня горизонтальна ділянка. В цьому разі тепло, що виділяється при кристалізації, не компенсує втрату тепла за рахунок теплообміну, але уповільнює швидкість охолодження системи і крива охолодження зазнає зламу (криві 4 – 5, рис. 9.1.)

Таким чином, при зміні фазового стану системи на кривій охолодження завжди з'являються характерні пороги або заломы, за якими визначають температури початку та кінця кристалізації і будують криві ліквідус і солідус.

Отже, виконання роботи зводиться до одержання кривих охолодження відповідних сплавів та чистих компонентів. Для побудови діаграми плавкості двокомпонентної системи з простою евтектикою достатньо одержати три криві охолодження (чистих компонентів А і В та сплаву евтектичного складу) і знати евтектичний склад системи.

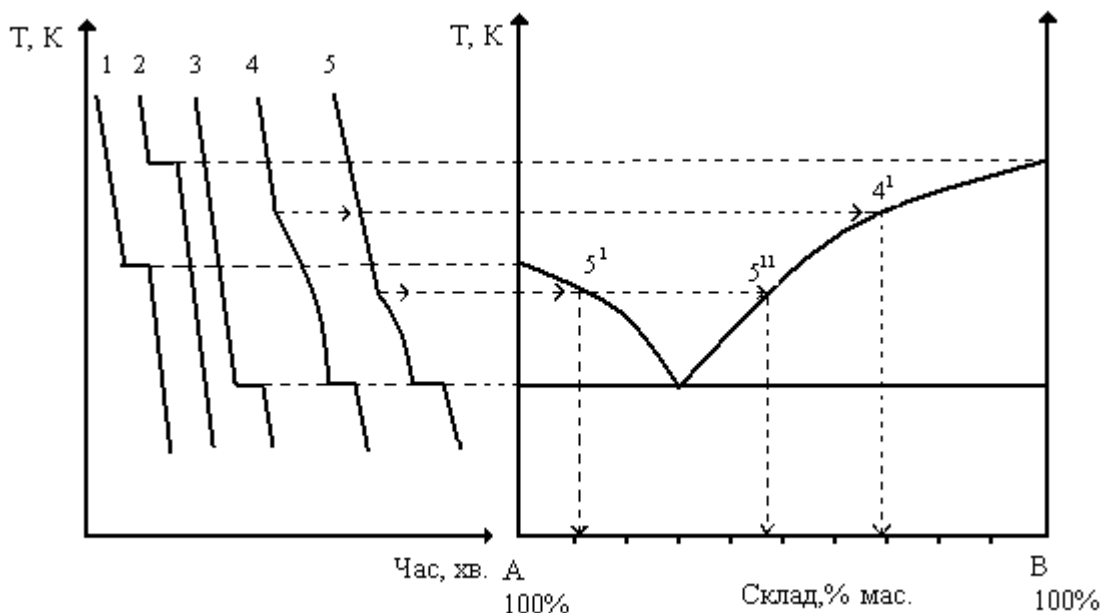


Рис. 9.1. Криві охолодження (1, 2 – чистих компонентів А і В; 3 – сплаву евтектичного складу; 4, 5 – сплавів невідомих складів) та діаграма стану двокомпонентної системи з простою евтектикою

Маючи діаграму плавкості, можна визначити склад будь-якого сплаву даної системи. Для цього знімають криву охолодження досліджуваного сплаву і за температурою зламу кривої знаходять його склад (температуру початку залому на кривій охолодження переносять ізотермічно на діаграму плавкості). При цьому можливі два випадки:

1) ізотерма, проведена із початку залому на кривій охолодження, пересікає лише одну лінію ліквідус. Тоді із точки перетину «4<sup>1</sup>» опускають перпендикуляр на вісь складу і знаходять склад сплаву;

2) ізотерма, проведена із початку залому на кривій охолодження, перетинає обидві лінії ліквідус (5<sup>1</sup> і 5<sup>11</sup>). Тоді досліджуваному сплаву можуть відповідати два склади. Для остаточного визначення складу цього сплаву, треба до нього додати 5 – 10% мас. однієї з речовин (А або В), що входять до складу сплаву, і зняти криву охолодження цієї суміші. Якщо початок залому

на кривій охолодження суміші починається при більшій температурі ніж у сплаву, що аналізується, то сплав має той склад, вміст компонента (А або В) в якому більший. І навпаки.

**Лабораторне устаткування та реактиви.** Термопара, мілівольтметр для вимірювання термоЕРС (температури), електронагрівач, секундомір, набір тиглів із сплавами та чистими компонентами, щипці, азбестова підставка.

**Порядок виконання роботи.** Для кожного сплаву зняти криву охолодження. Для цього тигель, в якому знаходиться чистий компонент або сплав певного складу і термопара, нагріти трохи вище за температуру плавлення. Тигель зняти щипцями з нагрівача і помістити на азбестову підставку. Через певні проміжки часу (0,5 – 1,0 хв.) записувати показання мілівольтметра. Запис температури для чистих речовин і сплаву евтектичного складу вести доти, доки не буде досягнута зупинка температури (горизонтальна ділянка), що відповідає кристалізації. Для інших сплавів (склад яких визначають) запис температури вести трохи нижче температури кристалізації евтектики. Закінчивши дослід з однією системою, переходити до наступної.

Таблиця 9.1 – Експериментальні дані температури охолодження систем різного складу

№ п/п	Час, с	Sn, 100%	Pb, 100%	Евтектика 37% Pb, 63% Sn	Сплав №1	Сплав №2
1	2	3	4	5	6	7

### **Обробка експериментальних даних**

За отриманими даними побудувати криві охолодження для усіх систем. За допомогою кривих охолодження чистих речовин і сплаву евтектичного складу (склад взяти з довідника) на тім же рисунку побудувати діаграму плавкості системи. Для сплавів з невідомим складом визначити склад.

### **Контрольні питання**

1. Наведіть сутність та завдання термічного аналізу.
2. Наведіть і проаналізуйте діаграму плавкості двокомпонентної системи з простою евтектикою.
3. Дайте визначення понять: крива охолодження, евтектика, евтектична

температура, фаза, число компонентів, число ступенів вільності.

4. Поясніть сутність побудови кривих охолодження будь-яких систем за діаграмою плавкості.

5. Поясніть сутність побудови діаграми плавкості двокомпонентної системи за кривими охолодження.

6. Наведіть формулювання правила важеля.

7. Поясніть, як по фігуративній точці на діаграмі плавкості можна знайти кількість фаз, їх склад, масу кожної фази, число ступенів вільності.

8. Поясніть, як за кривими охолодження можна визначити склад сплаву.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №10

### ПЕРЕВІРКА ЗАКОНУ ДІЮЧИХ МАС

**Мета роботи.** Перевірити закон діючих мас. Визначити константу швидкості хімічної реакції. Навчити студентів практичним навикам визначення швидкості хімічної реакції.

**Основні теоретичні положення.** Швидкість хімічної реакції визначається як зміна концентрації реагуючих речовин за одиницю часу. Істинною швидкістю на даний момент часу називають першу похідну концентрації за часом

$$V = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}$$

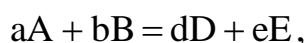
Швидкість реакції завжди є додатною величиною. У тому випадку, коли швидкість реакції визначається через зміну концентрації вихідних речовин за одиницю часу ( $C_2 - C_1 < 0$ ), праву частину рівняння треба брати зі знаком мінус. Коли ж швидкість реакції розраховують за зміною концентрації продуктів, праву частину рівняння, за яким визначають швидкість реакції, слід брати зі знаком плюс.

Швидкість хімічної реакції залежить від хімічної природи реагентів, їх концентрації, температури, наявності каталізатора тощо.

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин визначається законом діючих мас.

При сталій температурі швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин в ступенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції.

Для гомогенної реакції, записаній у загальному вигляді



швидкість згідно із законом діючих мас дорівнює

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

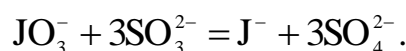
де  $C_A$  і  $C_B$  відповідно концентрації речовин А і В у певний час, кмоль/м<sup>3</sup>; а і b - стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції; k - константа швидкості реакції.

Константа швидкості реакції залежить від природи реагуючих речовин, температури і чисельно дорівнює швидкості реакції за умови, що концентрації реагентів дорівнюють одиниці. При сталій температурі константа швидкості реакції – величина стала і може характеризувати реакцію, в той час як швидкість у проміжок часу змінюється і для характеристики реакції не придатна.

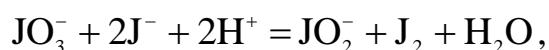
В рівняння закону діючих мас не входять речовини, концентрації яких не змінюються при перебігу реакції. Це спостерігається у наступних випадках:

1. Якщо реакція протікає з участю твердих речовин.
2. Якщо речовина знаходиться у великому надлишку.
3. Якщо розчин насичений по відношенню до будь-якої речовини і вона є в розчині у вигляді кристалів.

У даній роботі перевірка закону діючих мас здійснюється на вивченні реакції Ландольта

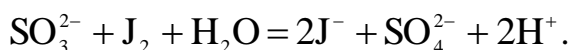


Це складна реакція, що протікає в декілька стадій. За умови надлишку йонів йоду найбільш повільною є



яка визначає швидкість всього процесу. Для вивчення швидкості цієї стадії готується реакційна суміш, що містить Калій йодат, Калій йодид, оцтову кислоту, Натрій ацетат, Калій гідросульфід та крохмаль. Крохмаль виконує роль індикатора на вільний йод. Поки в розчині є сульфід-іони, концентрація йонів йоду залишається сталою, так як увесь вільний йод, що утворюється

при перебігу реакції, одразу ж перетворюється в йодид-іони в результаті дуже швидкої реакції



Завдяки цьому в рівняння закону діючих мас концентрація йонів йоду не входить.

$$V = k \cdot C_{\text{IO}_3^-} \cdot C_{\text{H}^+}^2$$

Коли весь Калій гідросульфід буде витрачений, то вільний йод у присутності крохмалю надасть розчину сине забарвлення.

Знаючи початкову концентрацію Калій гідросульфіту, можна визначити середню швидкість реакції від її початку до повного проходження, яке візуально фіксується по появі синього забарвлення розчину, так як кількість вільного йоду, що утворився на цей момент, дорівнює концентрації Калій гідросульфіту. При невеликих концентраціях  $\text{KHSO}_3$  і сталих концентраціях йонів водню, які забезпечуються буферним розчином ( $\text{HAc} + \text{NaAc}$ ), середня швидкість дуже мело відрізняється від істинної. Через це при розрахунках можна використовувати значення середньої швидкості замість істинної швидкості реакції. Так як концентрація Калій гідросульфіту в усіх дослідах є сталою величиною, то швидкість реакції можна розрахувати за рівнянням  $V = \frac{1}{\tau}$ , де  $\tau$  - це час від початку реакції до появи синього кольору розчину. Визначивши значення швидкості реакції при різних концентраціях вихідних речовин, можна перевірити формулу залежності швидкості реакції від концентрації реагентів.

Таблиця 10.1 – Склади розчинів, що аналізуються

№ п/п	Розчин №1, см <sup>3</sup>				Розчин №2, см <sup>3</sup>
	V <sub>KIO<sub>3</sub></sub>	V <sub>HAc</sub>	V <sub>NaAc</sub>	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	V
1	2	3	4	5	6
1	10	10	5	35	60
2	20	10	5	25	60
3	30	10	5	15	60
4	40	10	5	5	60
5	45	10	5	0	60
6	10	12	5	33	60

7	10	15	5	30	60
8	10	17	5	28	60
9	10	20	5	25	60
10	10	25	5	20	60
11	12	10	5	33	60
12	15	10	5	30	60
13	17	10	5	28	60
14	25	10	5	20	60
15	35	10	5	10	60
16	22	10	5	23	60
17	33	10	5	12	60
18	42	10	5	13	60
19	27	10	5	18	60
20	10	22	5	23	60
21	15	12	5	28	60
22	15	15	5	25	60
23	15	20	5	20	60
24	15	25	5	15	60
25	20	15	5	20	60
26	29	20	5	15	60
27	20	25	5	10	60
28	25	15	5	15	60
29	25	12	5	18	60
30	25	17	5	13	60

**Лабораторне устаткування та реактиви.** Бюретки ємкістю  $50\text{см}^3$  і  $25\text{см}^3$ , піпетки ємкістю  $5\text{см}^3$ , мірний циліндр ємкістю  $100\text{см}^3$ , стакан ємкістю  $250\text{см}^3$ , секундомір, розчини  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , розчин №2, що містить  $\text{KJ}$  і  $\text{KHSO}_3$  з крохмалем.

**Порядок виконання роботи.** Заповнити 3 бюретки: 1 – розчином  $\text{KJO}_3$ , 2 – розчином  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{HAc})$  і 3 - дистильованою водою. Для кожної точки з таблиці 6.1 у стакан №1 відміряти відповідні об'єми  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{HAc}$  і  $\text{H}_2\text{O}$  з бюреток, а заданий об'єм  $\text{NaAc}$  відміряти піпеткою. В циліндр налити  $60\text{см}^3$

розчину №2 і вилити його у стакан з розчином №1, одночасно включивши секундомір. Стакан з розчином поставити на білий папір. За допомогою секундоміра зафіксувати момент появи синього кольору розчину. Посудину з розчином не гріти руками! Кожний дослід повторити 2 – 3 рази. Отримані результати занести в таблицю 10.2.

Таблиця 10.2 – Експериментальні дані

№ завдання	Час до появи синього кольору розчину			$\tau_{\text{сер.}}$
	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	
1				
2				
3				
4				
5				

### Обробка експериментальних даних

1. Для кожного розчину розрахувати швидкість реакції за рівнянням

$$V = \frac{1}{\tau_{\text{сер.}}}$$

2. Розрахувати початкові концентрації реагуючих речовин з урахуванням їх розведення при зливанні розчинів.

$$C_{\text{н,о}} \cdot V_{\text{о}} = C_{\text{н,сум}} \cdot V_{\text{сум}},$$

де  $C_{\text{н,о}}$  і  $C_{\text{н,сум}}$  - відповідно початкова концентрація розчину та його концентрація в реакційній суміші, моль-екв/л;  $V_{\text{о}}$  і  $V_{\text{сум}}$  - відповідно об'єм даного розчину, взятий для дослідів, та сумарний об'єм усіх розчинів в реакційній суміші, см<sup>3</sup>.

3. За розрахованими концентраціями HAc і NaAc визначити концентрацію йонів водню в реакційній суміші за рівнянням

$$C_{\text{H}^+} = K_{\text{д,к-ти}} \frac{C_{\text{HAc}}}{C_{\text{NaAc}}},$$

де  $K_{\text{д,НАс}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$  - константа дисоціації оцтової кислоти.

4. Розрахувати добуток концентрацій  $C_{\text{JO}_3^-} \cdot C_{\text{H}^+}^2$

5. Визначити для кожної реакційної суміші константу швидкості



реакції за рівнянням закону діючих мас

$$k = \frac{V}{C_{\text{IO}_3^-} \cdot C_{\text{H}^+}^2}$$

6. Розрахункові дані занести в таблицю 10.3.

Таблиця 10.3 – Розрахункові дані

№ п/п	$C_{\text{IO}_3^-}$	$C_{\text{HAc}}$	$C_{\text{NaAc}}$	$C_{\text{H}^+}$	$C_{\text{H}^+}^2$	$C_{\text{IO}_3^-} \cdot C_{\text{H}^+}^2$	V	k
1								
2								
3								
4								
5								

7. Побудувати графік залежності швидкості реакції від добутку концентрацій реагуючих речовин і зробити висновок, чи дотримується закону діючих мас реакція Ландольта.

**Контрольні питання**

1. Сформулюйте закон діючих мас.
2. Запишіть закон діючих мас для конкретної заданої реакції.
3. Дайте визначення істинної та середньої швидкості реакції.
4. Запишіть математичний вираз істинної швидкості реакції за кожним учасником конкретної реакції.
5. Поясніть, коли треба ставити знак плюс чи мінус у правій частині рівняння, яке використовується для розрахунку швидкості реакції.
6. Який фізичний смисл константи швидкості реакції?
7. Від яких чинників не залежить константа швидкості реакції?
8. Від яких чинників залежить швидкість реакції?
9. Поясніть, чому концентрація йодид-іонів не враховується в рівнянні ЗДМ для реакції Ландольта.
10. Поясніть, концентрація яких йонів  $\text{IO}_3^-$  чи  $\text{H}^+$  сильніше впливає на швидкість реакції Ландольта і чому?
11. Поясніть, як за результатами дослідів упевнитись у справедливості закону діючих мас?

## ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

**Мета роботи.** Вивчити вплив температури на швидкість реакції, визначити енергію активації, температурний (декадний) коефіцієнт швидкості реакції та сталу рівняння Арреніуса.

**Основні теоретичні положення.** Швидкість хімічної реакції визначається зміною концентрації реагуючих речовин за одиницю часу. Для протікання хімічної реакції необхідно зіткнення активних молекул реагуючих речовин, тобто молекул, що мають певний запас енергії. З ростом температури енергія молекул, а як наслідок, і швидкість реакції зростають.

Відповідно до наближеного правила Вант-Гоффа підвищення температури на 10 К збільшує швидкість гомогенної хімічної реакції в 2-4 рази

$$\frac{K_{T+10}}{K_T} = \gamma; \quad \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}},$$

де  $K$  - константа швидкості реакції при певній температурі;

$\gamma$  - температурний (декадний) коефіцієнт швидкості реакції.

Проте правило Вант-Гоффа можна використовувати лише в вузьких інтервалах температур через те, що температурний коефіцієнт швидкості реакції не є сталою величиною ( $\gamma \neq \text{const}$ ) і з підвищенням температури зменшується.

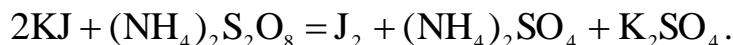
Більш точно залежність швидкості реакції від температури відображає рівняння Арреніуса  $K = B e^{\frac{E}{RT}}$ , де  $K$  - константа швидкості реакції;  $B$  – стала Арреніуса;  $E$  – енергія активації;  $R$  – універсальна газова стала.

Енергія активації – це додаткова енергія (порівняно з середньою енергією молекул), яку потрібно надати системі, щоб при зіткненні молекул реагуючих речовин відбувалась реакція. Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин і не залежить від їх концентрації і температури.

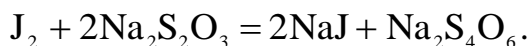
Якщо прологарифмувати рівняння Арреніуса, одержимо рівняння прямої лінії  $\ln K = \ln B - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$ .

Останнє використовують для графічного визначення Е і А.

У даній роботі вивчається вплив температури на швидкість реакції окислення йонів йоду йонами персульфату.



Визначити кінець цієї реакції важко. Тому до реагуючої суміші додають Натрій тіосульфату та крохмаль. Доки в системі залишається Натрій тіосульфату, він відновлює йод до йонів йоду за реакцією



Коли весь Натрій тіосульфату прореагує (реакція йде дуже швидко), йод, що виділяється у ході реакції, утворює з крохмалем речовину, забарвлену у синій колір. Тому швидкість реакції визначають за зміною концентрації  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**Лабораторне устаткування та реактиви.** Термостат, секундомір, бюретки ємкістю  $50\text{см}^3$ , розчини  $\text{KJ}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , крохмалю.

**Порядок виконання роботи.** У широку пробірку налити за допомогою бюреток  $10\text{см}^3$  розчину  $\text{KJ}$  і  $20\text{см}^3$  розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . У вузьку пробірку налити  $10\text{см}^3$  розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  і  $20\text{см}^3$  розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Помістити пробірки у термостат і за допомогою контактного термометра задати певну температуру (приблизно  $20-25^\circ\text{C}$  або  $293-298\text{K}$ ). Коли температура в термостаті досягне потрібної величини, вилити вміст вузької пробірки у широку і одночасно 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 5 – 6 разів зберігаючи об'єми реагуючих речовин сталими, але кожного разу підвищуючи температуру в термостаті на 2 – 3 градуси.

Таблиця 11.1 – Дані по впливу температури на швидкість реакції

№ досліду	$t^\circ, \text{C}$	$T, \text{K}$	$\frac{1}{T}$	$\tau, \text{c}$	$V$	$\lg V$	$\gamma$
1							
...							
6							

### Обробка експериментальних даних

1. Визначити концентрацію Натрій тіосульфату у реакційній суміші за рівнянням

$$C_o \cdot V_o = C_{см} \cdot V_{см},$$

де  $C_o$  - початкова концентрація розчину  $Na_2S_2O_3$ , моль/дм<sup>3</sup>;

$V_o$  - об'єм  $Na_2S_2O_3$ , що взятий для дослідження, см<sup>3</sup>;

$C_{см}$  - концентрація  $Na_2S_2O_3$  у суміші, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_{см}$  - об'єм реакційної суміші, см<sup>3</sup>.

2. Визначити швидкість реакції при кожній температурі за рівнянням

$$V = \frac{C_{см, Na_2S_2O_3}}{\tau},$$

де  $V$  - швидкість реакції, моль/дм<sup>3</sup>·с;  $\tau$  - час протікання реакції (від початку до появи синього кольору), с.

Одержані результати занести до табл. 7.1.

2. Побудувати графік у координатах  $\lg V = f(1/T)$  (рис. 11.1). Відповідно до рівняння Арреніуса, на графіку спостерігається прямолінійна залежність, з якої можна знайти енергію активації і сталу Арреніуса.

З рівняння Арреніуса, якщо використати десяткові логарифми, будемо мати  $\lg V = \lg B - \frac{E}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}$ ;  $E = 2,3 \cdot R \cdot \text{tg} \alpha$  (Дж/моль), де  $\alpha$  - кут нахилу

прямої на графіку.  $\text{tg} \alpha = \frac{AB}{AC} = \frac{\lg V_2 - \lg V_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$ .

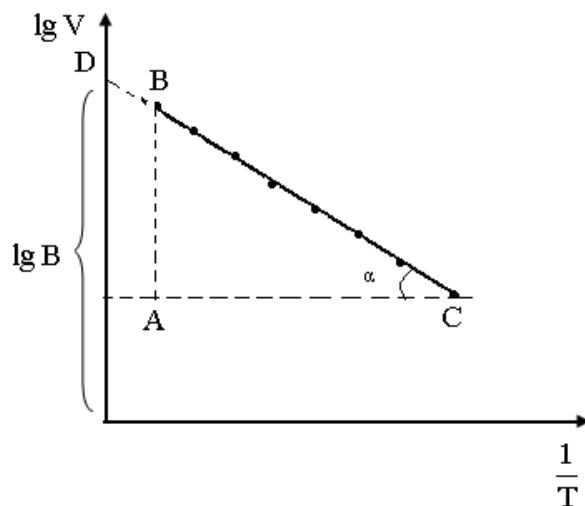


Рис. 11.1. Залежність  $\lg V$  реакції від  $1/T$

Точка перетину прямої з віссю ординат (D) дає відрізок, що дорівнює логарифму сталої Арреніуса  $\lg B$ .

3. Визначити температурний коефіцієнт швидкості реакції за рівнянням

$$\lg \gamma = \frac{10(\lg V_2 - \lg V_1)}{T_2 - T_1} = F; \quad \gamma = \text{anti } \lg F,$$

де  $V_1$  і  $V_2$  - швидкості реакції за температур  $T_1$  і  $T_2$  відповідно.

### **Контрольні питання**

1. Наведіть визначення швидкості реакції і проаналізуйте чинники, що впливають на неї.

2. Проаналізуйте рівняння Вант-Гоффа та Арреніуса.

3. Наведіть визначення енергії активації та чинники, що впливають на неї.

4. Поясніть, як за графіком  $\lg V = f(1/T)$  можна визначити величину енергії активації реакції і сталу Арреніуса.

5. Наведіть визначення температурного коефіцієнта швидкості реакції і рівняння для його розрахунку.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №12

### **ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОРУШІЙНОЇ СИЛИ ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА І ЕЛЕКТРОДНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ**

**Мета роботи.** Виміряти за допомогою компенсаційного методу електрорушійні сили (ЕРС) гальванічного елемента при різних концентраціях розчинів і порівняти їх з теоретично обчисленими значеннями. За допомогою ЕРС елементів, складених із металевих і хлорсрібного електродів, обчислити потенціали металевих електродів і порівняти їх з теоретичними даними.

**Основні теоретичні положення.** Система, що складається з металу, зануреного в розчин власної солі, є електродом 1-го роду. Стрибок потенціалу на межі поділу метал – розчин розраховується за рівнянням Нернста, яке при температурі 298 К має вигляд

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

де  $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ}$  - стандартний електродний потенціал, В;

$n$  – кількість електронів, що беруть участь у процесі  $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \Leftrightarrow \text{Me}$  ;

$a$  – активність йонів металу у розчині (для дуже розведених розчинів активність дорівнює концентрації).

Електрод, утворений із металевої пластини, вкритої важко розчинною сіллю цього металу і занурений у водний розчин добре розчинної речовини, аніон якої є таким самим, як і у важко розчинної солі, є електродом 2-го роду. Прикладом такого електрода є хлорсрібний електрод – срібна пластинка, вкрита сіллю  $\text{AgCl}$  і занурена у розчин  $\text{KCl}$ . Потенціал такого електрода залежить від активності йонів хлора

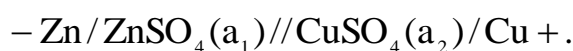
$$\varphi = \varphi^\circ - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Якщо активність йонів хлора постійна, то і значення електродного потенціалу стабільне. Тому електроди 2-го роду використовують як електроди порівняння. Нижче наведено потенціали хлорсрібного електрода залежно від активності  $\text{Cl}^-$ .

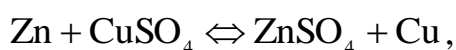
Активність $\text{KCl}$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,1	1,0	нас.
$\varphi$ , В	0,290	0,237	0,201

Два різні електроди, з'єднані між собою, являють хімічне джерело струму або гальванічний елемент. Наприклад, гальванічний елемент Якобі – Даніеля складається з двох електродів 1-го роду – цинкового і мідного.

Форма запису гальванічних ланцюгів така: всі фази записують послідовно і відмічають вертикальною рискою поверхні розділу між ними. Негативний електрод (з меншим значенням потенціалу) записують зліва, позитивний – справа. У дужках (або внизу) вказують активності електролітів у розчинах. Електроди відокремлюють двома рисками. Так, елемент Якобі – Даніеля зображують таким чином



При роботі такого елемента на електродах протікають відповідні реакції. На цинковому електроді відбувається окислення цинку ( $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$ ), тому цей електрод має надлишок електронів, тобто його заряд – негативний. На мідному електроді відбувається процес відновлення ( $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$ ). Склавши ці рівняння, одержимо загальну реакцію



яка лежить в основі роботи даного гальванічного елемента.

Якщо дифузійний потенціал є близьким до нуля, то ЕРС елемента дорівнює

$$E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \left( \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left( \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \right) = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}},$$

де  $E^{\circ}$  - стандартна ЕРС гальванічного елемента ( $E^{\circ} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$ ).

Для вимірювання ЕРС застосовують компенсаційний метод, принцип якого полягає у зрівноваженні ЕРС досліджуваного елемента з відомою різницею потенціалів. Метод дає точні значення, оскільки в момент вимірювання струм через елемент не йде. Найпростішу електричну схему, що використовується в компенсаційному методі, зображено на рис. 12.1. Значення електрорушійної сили акумулятора невідоме і може змінюватися з часом, тому для його визначення застосовують елемент з відомим і практично постійним значенням ЕРС. Найчастіше використовують насичений нормальний елемент Вестона, ЕРС якого за 293 К становить 1,018 В. Прилади для вимірювання ЕРС компенсаційним методом називаються потенціометрами. Вони безпосередньо показують значення вимірюваної ЕРС.

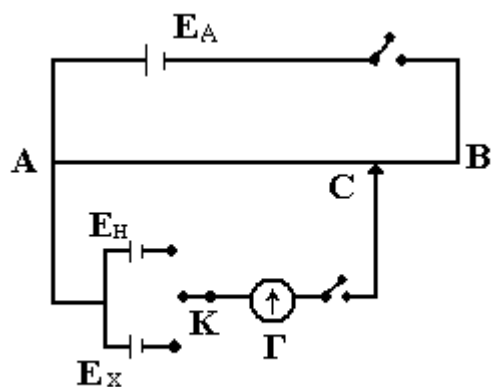


Рис. 12.1. Принципова схема потенціометра:  $E_A$  – акумулятор (або інше джерело струму);  $AB$  – еталонний опір;  $C$  – рухливий контакт;  $E_H$  – нормальний елемент Вестона;  $\Gamma$  – гальванометр;  $E_X$  – досліджуваний елемент;  $K$  – перемикач

Для вимірювання електродних потенціалів складають гальванічний елемент, одним з електродів якого є досліджуваний, а другий – електрод

порівняння (хлорсрібний). Вимірюючи ЕРС елемента і знаючи потенціал хлорсрібного електрода, розраховують потенціал досліджуваного електрода.

**Лабораторне устаткування та реактиви.** Потенціометр постійного струму, нормальний елемент Вестона, гальванометр, ячейка гальванічного елемента, хлорсрібний електрод, досліджувані електроди (мідний, цинковий), розчини різних концентрацій  $\text{CuSO}_4$  і  $\text{ZnSO}_4$ , насичений розчин  $\text{KCl}$ , електролітичний ключ.

### **Порядок виконання роботи**

1. Виміряти ЕРС елемента Якобі – Даніеля. Зібрати елемент Якобі – Даніеля. Для цього в одну склянку налити розчин  $\text{ZnSO}_4$  та занурити цинковий електрод, у другу налити  $\text{CuSO}_4$  та занурити мідний електрод. Електроди попередньо треба зачистити наждаковим папером та промити водою. Обидві склянки з'єднати гальванічним ключем – вигнутою скляною трубкою, яка заповнена желатиновим розчином  $\text{KCl}$ . Елемент підключити до потенціометра, який попередньо треба настроїти за допомогою елемента Вестона, і виміряти ЕРС. Дослід повторити з іншими концентраціями розчинів  $\text{CuSO}_4$  і  $\text{ZnSO}_4$ . Одержані дані занести до табл. 12.1.

2. Визначити потенціали мідного і цинкового електродів. Зібрати гальванічні елементи, у яких один з електродів є досліджуваний, а другий – хлорсрібний. Схема елемента при вимірюванні потенціалу мідного електрода:  $-\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{KCl} // \text{CuSO}_4 / \text{Cu} +$ ;  $E = \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} - \varphi_{\text{хсп.}}$ .

Схема елемента при вимірюванні потенціалу цинкового електрода



Елементи підключити до потенціометра і виміряти ЕРС. Дослід повторити з іншими концентраціями розчинів  $\text{CuSO}_4$  і  $\text{ZnSO}_4$ . Одержані результати занести до табл. 12.2.

### **Обробка експериментальних даних**

1. За формулою Нернста розрахувати теоретичні значення потенціалів цинкового та мідного електродів для різних концентрацій  $\text{CuSO}_4$  і  $\text{ZnSO}_4$ .

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^{\circ} = 0,337\text{В}; \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^{\circ} = -0,763\text{В}.$$

2. Визначити ЕРС елемента Якобі – Даніеля за рівнянням

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}.$$



Результати розрахунків занести до табл. 8.1 та порівняти з одержаними експериментально даними. Визначити похибку експерименту.

Таблиця 12.1 – Значення ЕРС елемента Якобі – Даніеля при різних концентраціях  $\text{CuSO}_4$  і  $\text{ZnSO}_4$

№ досліду	Концентрація, моль/дм <sup>3</sup>		Значення ЕРС елемента, В		Похибка %
	$\text{CuSO}_4$	$\text{ZnSO}_4$	експериментальні	теоретичні	
1	1,0	1,0			
2	0,1	1,0			
3	1,0	0,1			
4	0,1	0,1			

Таблиця 12.1 – Значення електродних потенціалів при різних концентраціях розчинів  $\text{CuSO}_4$  і  $\text{ZnSO}_4$

№ Досліду	Схема елемента	Експериментальне значення ЕРС елемента, В	Значення електродних потенціалів, В		Похибка, %
			Експериментальні	теоретичні	
1.	$\text{Ag} / \text{AgCl}, \text{KCl} // \text{CuSO}_4 (a = 1,0) / \text{Cu}$				
2.	$\text{Ag} / \text{AgCl}, \text{KCl} // \text{CuSO}_4 (a = 0,1) / \text{Cu}$				
3.	$\text{Zn} / \text{ZnSO}_4 (a = 1,0) // \text{KCl}, \text{AgCl} / \text{Ag}$				
4.	$\text{Zn} / \text{ZnSO}_4 (a = 0,1) // \text{KCl}, \text{AgCl} / \text{Ag}$				

3. Розрахувати на основі дослідних даних значення електродних потенціалів. Для мідного електрода  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E - \varphi_{\text{хсп.}}$ , для цинкового  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{хсп.}} - E$ . Результати занести до табл. 8.2. Туди ж занести результати розрахунків теоретичних значень потенціалів за рівнянням Нернста.

4. Порівняти експериментальні та теоретичні дані. Визначити похибку експерименту.

### **Контрольні питання**

1. Наведіть визначення електродів 1-го і 2-го роду. Дайте приклади електродів.

2. Наведіть визначення гальванічного елемента.

3. Наведіть і проаналізуйте рівняння Нернста.
4. Наведіть схему гальванічного елемента Якобі – Даніеля, реакції на електродах, загальну реакцію.
5. Наведіть формулу для розрахунків ЕРС елемента Якобі – Даніеля та проаналізуйте її.
6. Накресліть та поясніть схему компенсаційного метода визначення ЕРС гальванічних елементів.
7. Наведіть схеми гальванічних елементів для визначення потенціалів мідного і цинкового електродів і рівняння для розрахунків потенціалів цих електродів.

, 4