

Волинський національний університет імені Лесі Українки
Факультет хімії, екології та фармації
Кафедра хімії та технологій

Олександр Янчук, Олег Марчук

**ФІЗИЧНА ХІМІЯ
МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ
ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ
ДЛЯ СТУДЕНТІВ ІІ КУРСУ**

ЛУЦЬК 2023

УДК 544

Я 66

Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Волинського національного університету
імені Лесі Українки
(протокол № 6 від 15 лютого 2023 року)

Рецензенти:

Михайло ЯЦИШИН. – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка

Ірина МОРОЗ – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри матеріалознавства Луцького національного технічного університету

Янчук Олександр, Марчук Олег.

Я 66 Янчук О. М., Марчук О. В. Фізична хімія. Методичні рекомендації до лабораторного практикуму. Для студентів II курсу. Луцьк: ПП Іванюк В. П., 2023. 52 с. Видання виправлене і перероблене.

Подано інструкції до виконання й оформлення та контрольні запитання до 9-ти лабораторних робіт. Для студентів спеціальностей 102 –Хімія та 161 – Хімічні технології та інженерія, викладачів факультету та співробітників навчальної лабораторії фізичної хімії.

УДК 544

© Янчук О. М., Марчук О. В.

© Волинський національний
університету імені Лесі Українки, 2023

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	4
МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ.....	5
ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ	5
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1	5
Визначення теплот нейтралізації	
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ	
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2	12
Вивчення хімічної реакції естерифікація \Leftrightarrow омилення	
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ	
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3	18
Вивчення хімічної рівноваги реакції $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \Leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$	
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ	
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4	23
Визначення активності та коефіцієнта активності неелектроліту методом криоскопії	
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ	
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5	28
Визначення молярної маси розчиненої речовини криоскопічним методом	
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ	
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6	32
Вивчення рівноваг рідина – пара у подвійних рідких системах	
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ	
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7	38
Визначення коефіцієнта розподілу	
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ	
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8	42
Побудова діаграми стану для системи вода – фенол	
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ	
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9	46
Дослідження рівноваги рідина – рідина у трикомпонентній системі з однією областю розшарування	
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ	
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	51

ПЕРЕДМОВА

Пропоноване навчально-методичне видання містить інструкції до виконання лабораторних для студентів факультету хімії, екології та фармації, які вивчають фізичну хімію.

В практикумі представлені інструкції до виконання дев'яти лабораторних робіт, що стосуються чотирьох змістових модулів фізичної хімії "Основи хімічної термодинаміки", "Термодинаміка хімічної рівноваги", "Розчини неелектролітів", "Фазові рівноваги".

Кожна лабораторна робота вміщує мету і завдання, прилади, реактиви, обладнання, послідовність виконання експерименту та оформлення його результатів. В кінці кожної лабораторної роботи наголошено, чим має завершуватися оформлення роботи. Крім цього, кожна лабораторна робота закінчується переліком контрольних запитань, на які студент повинен бути готовим відповісти для допущення його до виконання експерименту.

Автори вважають, що крім студентів спеціальностей, 102 – Хімія та 161 – Хімічні технології, пропонована навчально-методична праця буде корисна студентам спеціальностей 014 – Середня освіта (Хімія) та 226 – Фармація, а також аспірантам і викладачам хімічних та нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

Також упорядники будуть вдячні усім, хто висловить зауваження щодо цієї методичної праці на електронну адресу одного з авторів: yanchuk59@gmail.com.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

Визначення теплот нейтралізації та розчинення солей

Мета роботи: Виміряти теплові ефекти реакції нейтралізації кислот і основ та теплові ефекти розчинення солей калориметричним методом.

Прилади і реактиви: калориметрична склянка, електронні терези, термометр, мішалка, піпетки Мора на 20 і 25 мл, дистильована вода, солі KCl, ZnSO₄, CuSO₄, CuSO₄·5H₂O та 1М розчини HCl, CH₃COOH, NaOH, NH₄OH.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Для вимірювання теплових ефектів, які супроводжують різні фізико-хімічні процеси, застосовують спеціальні прилади – калориметри або калориметричні склянки.

Дослід 1. Визначення сталої калориметричної склянки

Будь-який калориметр складається з двох основних частин: калориметричної системи та оболонки. Калориметрична система включає калориметричну рідину (розчин солі), калориметричну склянку, мішалку і термометр. На рис. 1.1. показано схему калориметра.

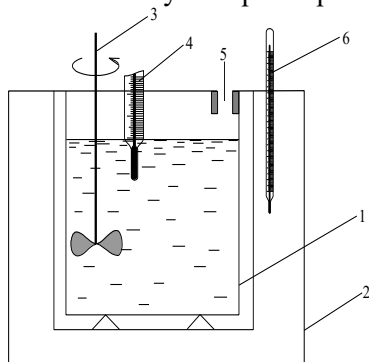


Рис. 1.1. Схема приладу для визначення інтегральної теплоти розчинення солі:

1. – калориметрична ємкість,
2. – оболонка,
3. – мішалка,
4. – термометр,
5. – отвір для солі,
6. – звичайний термометр.

Сталу калориметра визначають за рівнянням:

$$K = Q / \Delta t, \quad (1.1)$$

де Q – тепловий ефект розчинення солі в кДж, який визначається за формулою:

$$Q = n \Delta H_m, \quad (1.2)$$

де n – число моль даної солі, ΔH_m – інтегральна теплота розчинення цієї солі в кДж/моль, Δt – зміна температури у процесі розчинення.

Сталу калориметричної склянки визначають за відомим тепловим ефектом розчинення однієї із солей (KCl або ZnSO₄). Для цього в калориметричну склянку із мішалкою вливають піпеткою 20 мл дистильованої води і протягом приблизно 2 хв визначають початкову температуру в склянці з точністю до 0,1 градуса $t_{\text{поч}}$. На аналітичних терезах попередньо зважують розраховану кількість неорганічної солі з відомою теплотою розчинення.

Приклад розрахунку наважки солі для визначення сталої калориметричної склянки

З довідника беремо значення ΔH_m , для розчинення 1 моль KCl в 1 л води $\Delta H_m = 17,28$ кДж/моль або 1 моль ZnSO₄ в 1 л води $\Delta H_m = -77,91$ кДж/моль (**вибирається одна з солей за вказівкою викладача**). Оскільки в калориметричній склянці міститься 0,02 л води, то необхідно брати:

$$n = 1 \cdot 0,02 = 0,02 \text{ моль}$$

Наважка KCl вираховується за формулою:

$$m = n M = 0,02 \text{ моль} \cdot 74,55 \text{ г/моль} = 1,491 \text{ г} \approx 1,49 \text{ г},$$

A ZnSO₄ визначається за формулою:

$$m = n M = 0,02 \text{ моль} \cdot 161,43 \text{ г/моль} = 3,2286 \text{ г} \approx 3,23 \text{ г}$$

Якщо використовується сіль, яка може утворювати кристалогідрат (як є у нашому випадку, цинк сульфат), то її необхідно попередньо прожарити в сушильній шафі.

Зважену з точністю до 0,01 г сіль висипають в калориметричну склянку з дистильованою водою. При безперервному перемішуванні солі вимірюють мінімальну чи максимальну температуру отриманого розчину $t_{\text{кін}}$. Якщо використовувати калій хлорид, то температура розчину буде меншою від початкової, а у випадку цинк сульфату — більшою від початкової. Сталу калориметра визначають за формулою (1.1). Зміну температури у процесі розчинення солі (змішування розчинів, розбавлення) шукають за різницею показів термометра

$$\Delta t = t_{\text{кін}} - t_{\text{поч.}} \quad (1.3)$$

У випадку калій хлориду кількість поглинутого тепла буде дорівнювати $0,02 \cdot 17,28 \text{ кДж}$, тобто $345,6 \text{ Дж}$ ($Q = 345,6 \text{ Дж}$), для безводного цинк сульфату кількість виділеного тепла буде дорівнювати $0,02 \cdot 77,9 \text{ кДж}$, тобто 1558 Дж ($Q = -1558 \text{ Дж}$).

Якщо визначати сталу калориметра за калій хлоридом, то вона буде становити:

$$K = 345,6 / \Delta t \text{ Дж/град}, \quad (1.4)$$

а якщо за цинк сульфатом, то:

$$K = -1558 / \Delta t \text{ Дж/град}. \quad (1.5)$$

Результати зважування солі, вимірювання температури води і температури розчину після розчинення та розрахунки записати в табл. 1.1.

Таблиця 1.1.

Результати визначення сталої калориметра

Сіль	Маса, г	Температура, °С			Q, Дж	K, Дж/град
		t _{кін}	t _{поч}	Δt		
KCl						
ZnSO ₄						
\bar{K}						

Визначивши сталу калориметра для обидвох солей, в усіх наступних дослідах використовують середнє арифметичне значення сталої калориметра. теплові ефекти у всіх наступних дослідах обчислюють за формулою:

$$Q = \bar{K} \cdot \Delta t \text{ (Дж)}. \quad (1.6)$$

Відповідні мольні теплові ефекти розрахують за формулою:

$$\Delta H_m = Q / n \text{ (Дж/моль)}. \quad (1.7)$$

Дослід 2. Визначення теплоти нейтралізації сильної основи сильною кислотою

Тепловий ефект та мольну ентальпію нейтралізації обчислюють за формулами:

$$Q_{\text{нейтр}} = (Q_{\text{зм.к.о.}} + Q_{\text{зм.о.к.}}) / 2, \quad (1.8)$$

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = (\Delta H_{\text{зм.к.о.}} + \Delta H_{\text{зм.о.к.}}) / 2, \quad (1.9)$$

де $Q_{\text{з.к.о.}}$ – тепловий ефект змішування 20 мл 1М розчину кислоти і 25 мл 1М розчину основи; $Q_{\text{з.о.к.}}$ – тепловий ефект змішування 20 мл 1М розчину основи і 25 мл 1М розчину кислоти; $\Delta H_{\text{з.к.о.}}$ – молярний тепловий ефект змішування розчинів кислоти і основи; $\Delta H_{\text{з.о.к.}}$ – молярний тепловий ефект змішування розчинів основи і кислоти.

Влити в калориметр з допомогою піпетки Мора 20 мл 1М розчину кислоти і визначити температуру з точністю до 0,1 °С ($t_{\text{поч1}}$). Потім у цей же калориметр влити 25 мл 1М розчину лугу (попередньо вимірявши початкову температуру $t_{\text{поч2}}$) за працюючої мішалки та зафіксувати максимальну температуру $t_{\text{кін}}$. Результат заносимо в табл. 1.2. Наступний експеримент проводимо, як і попередній тільки замінивши основу і кислоту: в калориметр спочатку вливаємо 20 мл 1М розчину лугу, заміряємо температуру ($t_{\text{поч1}}$). Далі вимірюємо температуру в 1М розчині кислоти ($t_{\text{поч2}}$), відбираємо 25 мл цього розчину і вливаємо його в калориметр з лугом, безперервно перемішуємо і фіксуємо максимальну температуру $t_{\text{кін}}$. Заносимо температури в табл. 1.2, обчислюємо початкову температуру і різницю температур.

Таблиця 1.2.

**Результати визначення теплоти нейтралізації
сильної основи сильною кислотою**

Процес	Температура, °С					Q Дж	ΔH кДж/моль
	$t_{\text{кін}}$	$t_{\text{поч1}}$	$t_{\text{поч2}}$	$t_{\text{поч}}$	Δt		
Змішування кислоти і основи							
Змішування основи і кислоти							
Нейтралізація							

Початкова температура $t_{\text{поч}}$ – це середня температура вихідних розчинів кислоти і лугу:

$$t_{\text{поч}} = (t_{\text{поч1}} + t_{\text{поч2}}) / 2, \quad (1.10)$$

кінцева – найвища температура після зливання цих розчинів $t_{\text{кін}}$. Зміну температури визначають за формулою (1.3).

Після цього потрібно визначити теплоти й мольні

ентальпії змішування, теплоту й ентальпію нейтралізації.

За формулою (1.6) обчислити кількість теплоти, що виділилася при реакції змішування, розбавлення кислоти і розбавлення основи відповідно.

Обчислити мольні теплоти змішування та розбавлення, підставивши в формулу (1.7) кількість моль кислоти або основи, що міститься в 20 мл його 1М розчину (0,020 моль).

Тепловий ефект та мольну теплоту нейтралізації обчислити за формулами (1.8) та (1.9). Порівняти експериментальне і теоретичне значення ($-55,8$ кДж/моль) мольних ентальпій нейтралізації. Визначити відносну похибку досліду.

Дослід 3. Визначення теплоти нейтралізації слабкої основи слабкою кислотою.

Цей дослід проводиться так само, як і дослід 2, але реакція відбувається між слабкими кислотою і основою, ацетатною кислотою та амоній гідроксидом. Результати вимірювання температур, а також обчислень заносимо в табл. 1.3.

Таблиця 1.3.

Результати визначення теплоти нейтралізації слабкої основи слабкою кислотою

Процес	Температура, °C				Δt	Q Дж	ΔH кДж/моль
	$t_{\text{кін}}$	$t_{\text{поч1}}$	$t_{\text{поч2}}$	$t_{\text{поч}}$			
Змішування кислоти і основи							
Змішування основи і кислоти							
Нейтралізація							

Дослід 4. Визначення теплоти гідратування купрум сульфату.

Спочатку зважити приблизно 3 г купрум сульфату з точністю до 0,01 г. Влити в калориметр 20 мл дистильованої води і визначити температуру води з точністю до 0,1 °C ($t_{\text{поч}}$). Швидко і акуратно висипати сіль у калориметр при працюючій мішалці. Відмітити максимальну температуру ($t_{\text{кін}}$). Розрахувати зміну

температури Δt та обчислити кількість теплоти, яка виділиться після розчинення Q за формулою (1.6).

Такий же дослід проводять для кристалогідрату, але оскільки розчинення кристалогідрату є ендотермічним процесом, то кінцевою температурою має бути мінімальна температура. Маса кристалогідрату також повинна бути приблизно 3 г, зважена з точністю до 0,01 г.

Результати експерименту записати в табл. 1.4.

Таблиця 1.4.

Результати визначення теплоти гідратування купрум сульфату

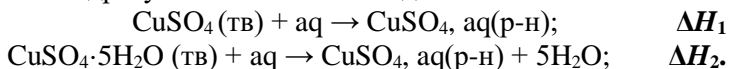
Процес	$m_{\text{соли}}$, г	Температура, °C			Q , Дж	$M_{\text{соли}}$, г/моль	ΔH , кДж/моль
		$t_{\text{кін}}$	$t_{\text{поч}}$	Δt			
Розчинення CuSO ₄						159,61	
Розчинення CuSO ₄ ·5H ₂ O						249,69	
Гідратування							

Виходячи з кількості виділеної чи поглинутої теплоти, що обчислюється за формулою (1.6), від розчинення солі масою $m_{\text{соли}}$, розрахувати теплоту розчинення 1 моль відповідної солі:

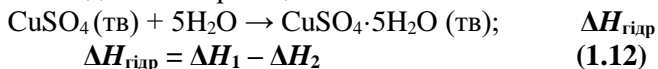
$$\Delta H_m = Q M_{\text{соли}} / m_{\text{соли}} \quad (\text{Дж/моль}), \quad (1.11)$$

де $M_{\text{соли}}$ – молярна маса солі, $m_{\text{соли}}$ – маса солі.

Термохімічні рівняння розчинення безводної солі та кристалогідрату мають такий вигляд:



За різницею мольних теплот розчинення безводної солі ΔH_1 та кристалогідрату ΔH_2 обчислити теплоту гідратування 1 моль CuSO₄·5H₂O $\Delta H_{\text{гідр}}$ з безводної солі CuSO₄ і 5 моль води H₂O за реакцією



Порівняти одержане значення теплоти гідратування з табличним, котре дорівнює – 79,0 кДж/моль, та визначити

відносну похибку досліду.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Основні поняття термодинаміки. Системи. Параметри. Функції стану та функції переходу. Процеси.
2. Сформулюйте два основних постулати термодинаміки.
3. Властивості системи. Параметри та функції стану. Класифікація процесів.
4. Рівняння стану термодинамічної системи. Термічне та калоричне рівняння стану. Рівняння стану ідеального газу.
5. Наведіть декілька формулювань першого начала термодинаміки і напишіть його математичний вираз. Робота, теплота, теплоємність.
6. Що таке внутрішня енергія системи і з чого вона складається? Чому внутрішня енергія ідеального газу є лише сумою кінетичної енергії його молекул?
7. Що таке ентальпія і який її зв'язок з внутрішньою енергією? Чому для конденсованих систем різниця між ентальпією і внутрішньою енергією мала, а для газів – значна?
8. Розрахунок роботи розширення ідеального газу.
9. Які термодинамічні функції називають функціями стану? Наведіть приклади.
10. Сформулюйте закон Гесса і наслідки, що впливають з нього.
11. Цикл Борна-Габера.
12. Як тепловий ефект реакції залежить від температури? Запишіть формулу Кірхгоффа в диференціальній та інтегральній формі.
13. Наведіть декілька формулювань другого закону термодинаміки і напишіть його математичний вираз.
14. Цикл Карно. Ентропія. Теорема Карно-Клаузіуса.
15. Ентропія. Розрахунок ентропії в різних процесах.
16. У чому полягає фізичний зміст ізобарно-ізотермічного та ізохорно-ізотермічного потенціалів? Напишіть рівняння, що показують зв'язок між термодинамічними потенціалами та іншими термодинамічними функціями.
17. Що являють собою співвідношення Максвелла? Як вони одержуються?

18. Мнемонічний квадрат та його застосування.
19. Повні і частинні диференціали термодинамічних потенціалів для закритих систем.
20. Критерії можливості і напрямку протікання самочинних процесів.
21. Характеристичні функції та їх взаємозв'язок і властивості.
22. Робота і теплота хімічного процесу. Співвідношення Гіббса-Гельмгольца.
23. Рівняння Гіббса-Гельмгольца та його значення в хімії.
24. Тепловий закон Нернста та наслідки з нього.
25. Постулат Планка. Третій закон термодинаміки.
26. «Тіла Нернста». Абсолютна ентропія.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Вивчення хімічної реакції естерифікація \Leftrightarrow омилення

Мета роботи: Визначити константу рівноваги реакції ацетатної кислоти з етанолом при проведенні реакцій естерифікації та омилення етилацетату в присутності хлоридної кислоти.

Прилади і реактиви: термостат, чотири штативи, дві круглодонних колби на 50 або 100 мл, два зворотних холодильники, плоскодонні колби для титрування на 250 або 300 мл (8 штук), дві бюретки для титрування на 25 мл, піпетки Мора та градуйовані піпетки на 1, 2, 5, 10 мл (по 4 шт.), шприци на гумові груші для відбору проб та дозування реагентів; етанол, етилацетат, розчини хлоридної ($\sim 0,5$ М) та ацетатної (~ 2 М та ~ 4 М) кислот, $0,5$ М розчин натрій гідроксиду, розчин фенолфталеїну, посудина з охолоджувальною сумішшю (лід та кухонна сіль), дистильована вода.

У роботі потрібно вивчити рівновагу при утворенні естеру за рівнянням: $CH_3COOH + C_2H_5OH \Leftrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$.

Реакція за кімнатної температури проходить повільно. Тому її проводять за $70-80$ °С у присутності каталізатора (хлоридної кислоти) впродовж 2-3 год. Щоб низькокиплячі речовини, які беруть участь у реакції, не випарувались під час

нагрівання, реакцію проводять у колбах, обладнаних зворотним холодильником. Теплота реакції утворення етилацетату дуже мала, і тому константа рівноваги цієї реакції майже не залежить від температури. Зміну складу суміші фіксують за зміною у ній сумарної концентрації кислоти. Вивчення рівноваги здійснюють вимірюванням швидкостей прямої та зворотної реакції при різних вихідних концентраціях CH_3COOH для прямої реакції і $CH_3COOC_2H_5$ для зворотної. За зміною концентрації реагуючих речовин слідкують доти, доки не настане рівновага.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Взяти дві сухих колби місткістю 50 чи 100 мл і приєднати до них зворотні холодильники, закріплені у штативах. Пронумерувати колби. Налити у першу колбу 15 мл 4 н. CH_3COOH , 5 мл 0,5 н. HCl і 5 мл етанолу. З'єднати колбу з холодильником і пустити у нього холодну воду. Закріпити колбу з холодильником у штативі. Потім у другу колбу налити 15 мл дистильованої води, 5 мл етилацетату і 5 мл 0,5 н. HCl . Також з'єднати колбу з холодильником. Сполучені з холодильником і закріплені в штативі колби помістити в термостат і нагрівати в інтервалі температур від 70 до 80 °С (температура вказується викладачем) не менше 2 год.

Поки колби витримуються в термостаті, провести точне визначення концентрацій ацетатної і хлоридної кислот. Для цього відібрати в окремі чисті колби по три проби по 2 мл розчинів ацетатної кислоти (~ 4 М) і окремо три проби по 10 мл хлоридної кислоти і титрувати їх 0,5 н. розчином $NaOH$ з додаванням фенолфталеїну. Концентрацію ацетатної і хлоридної кислоти визначати за формулою:

$$C = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{кислоти}} = \frac{0,5 \cdot \bar{V}_{NaOH}}{V_{кислоти}}, \quad (2.1)$$

де \bar{V}_{NaOH} – середній (з трьох проб) об'єм 0,5 М розчину натрій гідроксиду, що пішов на титрування 2 мл ацетатної або 10 мл хлоридної кислоти.

Результати визначення концентрацій вихідних розчинів ацетатної і хлоридної кислот записати в табл. 2.1.

Таблиця 2.1.

**Результати уточнення концентрації вихідних розчинів
кислот**

Кислота	V_{NaOH} , мл				C
	1 проба	2 проба	3 проба	\bar{V}_{NaOH}	
~ 4 М CH_3COOH					
~ 0,5 М HCl					

Точно через 2 год першу колбу, закріплену в штативі разом з холодильником, вийняти з термостата і занурити в охолоджувальну суміш на 3 – 4 хв. Після охолодження суміші від'єднати холодильник, відібрати піпеткою Мора 5 мл проби для аналізу. Взятую пробу помістити у колбу Ерленмейєра, у яку попередньо налити 50 мл дистильованої води кімнатної температури. Потім, приєднавши холодильник до колби, помістити її назад у термостат, а у взятій пробі визначити сумарну концентрацію кислоти титруванням 0,5 М розчином $NaOH$ з додаванням фенолфталеїну. Через 10 ÷ 15 хв після першого відбору проби з цієї ж колби взяти другу пробу і відтитрувати її. Проби брати через кожні 10 ÷ 20 хв доти, доки результати титрування останніх двох проб не співпадуть у межах 0,1 – 0,2 мл 0,5 М розчину $NaOH$. Для розрахунків брати результат останнього після співпадіння титрування. Тоді можна вважати, що рівновага настала, і дослід з цією сумішшю можна завершити. Так само досліджувати іншу рівноважну суміш.

Для розрахунку константи рівноваги потрібні такі дані: кількості взятих речовин і сумарна концентрація кислоти у рівноважній суміші. Хід розрахунку різний для дослідів з утворенням етилацетату зі спирту й ацетатної кислоти і для дослідів з омиленням цього естеру водою.

РОЗРАХУНОК 1. Позначимо через V об'єм, мл; d – густину г/мл; w – масову частку реагента, взятого для приготування вихідної суміші, %. Нехай молярність вихідного розчину ацетатної кислоти, визначена титруванням, дорівнює C моль/л (табл. 2.1), а загальний об'єм суміші $V = 25$ мл, тоді початкова концентрація ацетатної кислоти (моль/л) в суміші становить:

$$C_{\text{HAc}}^0 = \frac{C \cdot V_{\text{HAc}}}{V} = \frac{C \cdot 15}{25} = 0,6 C. \quad (2.2)$$

Початкова концентрація спирту дорівнює:

$$C_{\text{сп}}^0 = \frac{V_{\text{сп}} \cdot d_{\text{сп}} \cdot 1000}{M_{\text{сп}} \cdot V} = \frac{5 \cdot 0,79 \cdot 1000}{46,1 \cdot 25} = 3,427 M. \quad (2.3)$$

Початкова концентрація води обчислюється за формулою:

$$C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \frac{V_{\text{HAc}} \cdot d_{\text{HAc}} \cdot (1 - w_{\text{HAc}}) + V_{\text{сп}} \cdot d_{\text{сп}} \cdot (1 - w_{\text{сп}}) + V_{\text{HCl}} \cdot d_{\text{HCl}} \cdot (1 - w_{\text{HCl}})}{0,001 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V}. \quad (2.4)$$

У випадку приблизно 4 М ацетатної кислоти брати густину 1,03 та масову частку 0,23. Густину спирту вважати рівною 0,79 г/мл, а масову частку його прийняти за 0,96. Густину приблизно 0,5 М хлоридної кислоти вважати рівною 1,007 г/мл, а масову частку її – 0,018. Молярні маси спирту і води брати рівними 46,1 та 18,0 г/моль відповідно. Тому початкова концентрація води буде:

$$C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \frac{15 \cdot 1,03 \cdot (1 - 0,23) + 5 \cdot 0,79 \cdot (1 - 0,96) + 5 \cdot 1,007 \cdot (1 - 0,018)}{0,001 \cdot 18,0 \cdot 25} = \frac{11,897 + 0,158 + 4,944}{0,45} = \frac{16,999}{0,45} = 37,775 M.$$

Нехай по закінченні реакції сумарна концентрація кислоти у рівноважній суміші дорівнює C_2 , а концентрація взятої хлоридної кислоти – C_1 , тоді концентрація ацетатної кислоти у рівноважній суміші буде:

$$C_{\text{HAc}}^{\text{рівн}} = C_2 - C_1 \cdot V_{\text{HCl}} / V = C_2 - 5 C_1 / 25 = C_2 - 0,2 C_1. \quad (2.5)$$

Концентрація етилацетату у рівноважній суміші, оскільки його не було у вихідній суміші, дорівнює зменшенню концентрації ацетатної кислоти, тобто:

$$C_{\text{ест}}^{\text{рівн}} = C_{\text{HAc}}^0 - C_{\text{HAc}}^{\text{рівн}}. \quad (2.6)$$

Концентрація етанолу у рівноважній суміші відповідно дорівнює:

$$C_{\text{сп}}^{\text{рівн}} = C_{\text{сп}}^0 - C_{\text{ест}}^{\text{рівн}}. \quad (2.7)$$

Рівноважна концентрація води буде:

$$C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{рівн}} = C_{\text{H}_2\text{O}}^0 + C_{\text{ест}}^{\text{рівн}}. \quad (2.8)$$

Константа рівноваги обчислюється за формулою:

$$K_c = \frac{C_{\text{ест}}^{\text{рівн}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{рівн}}}{C_{\text{HAc}}^{\text{рівн}} \cdot C_{\text{сп}}^{\text{рівн}}} \quad (2.9)$$

РОЗРАХУНОК 2. Позначимо через $V_{\text{ест}}$ вихідний об'єм етилацетату, 5 мл; $d_{\text{ест}}$ – густину етилацетату (0,9 г/мл); $M_{\text{ест}}$ – молекулярну масу етилацетату, 88,1 г/моль; $V_{\text{H}_2\text{O}}^0$ – об'єм води у вихідній суміші, 15 мл.

Визначаємо концентрації етилацетату у вихідній суміші:

$$C_{\text{ест}}^0 = \frac{1000 \cdot V_{\text{ест}} \cdot d_{\text{ест}}}{V \cdot M_{\text{ест}}} = \frac{1000 \cdot 5 \cdot 0,9}{25 \cdot 88,1} = 2,043 \text{ M}. \quad (2.10)$$

і води:

$$C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \frac{[V_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot d_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{HCl}} \cdot d_{\text{HCl}} \cdot (1 - w_{\text{HCl}})] \cdot 1000}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V} =$$

$$= \frac{[15 \cdot 1 + 5 \cdot 1,007 \cdot (1 - 0,018)] \cdot 1000}{18,0 \cdot 25} = 44,321 \text{ M}. \quad (2.11)$$

Рівноважна концентрація ацетатної кислоти визначається за формулою (2.5). А рівноважна концентрація спирту є такою ж, як і рівноважна концентрація ацетатної кислоти:

$$C_{\text{сп}}^{\text{рівн}} = C_{\text{HAc}}^{\text{рівн}} \quad (2.12)$$

Концентрація етилацетату у рівноважній суміші:

$$C_{\text{ест}}^{\text{рівн}} = C_{\text{ест}}^0 - C_{\text{HAc}}^{\text{рівн}} \quad (2.13)$$

Концентрація води у рівноважній суміші:

$$C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{рівн}} = C_{\text{H}_2\text{O}}^0 - C_{\text{HAc}}^{\text{рівн}} \quad (2.14)$$

Константу рівноваги обчислюємо за рівнянням (2.9).

Експериментальні і розрахункові дані записати до таблиць 2.2 – 2.4:

Таблиця 2.2.

Результати визначення сумарної рівноважної концентрації кислоти C_2

№ колби	V_{NaOH} , мл в пробах				C_2
	1	2	3	4	
1					
2					

Таблиця 2.3.

Розрахунок початкових концентрацій реагентів

Реагент	Початкові концентрації, моль/л	
	Колба 1	Колба 2
CH_3COOH		
C_2H_5OH		
$CH_3COOC_2H_5$		
H_2O		

Таблиця 2.4.

Розрахунок рівноважних концентрацій реагентів та концентраційної константи рівноваги

Реагент	Рівноважні концентрації, моль/л	
	Колба 1	Колба 2
CH_3COOH		
C_2H_5OH		
$CH_3COOC_2H_5$		
H_2O		
K_c		
$\alpha_{HAc}, \%$		
$\alpha_{Et}, \%$		

Порівняти розраховані двома способами константи рівноваги. Записати середнє значення константи. Обчислити відносну похибку визначення константи рівноваги. Зробити висновок про те, чим збагачений склад рівноважної суміші за температури проведення досліду. Розрахувати ступені перетворення вихідних речовин до моменту настання хімічної рівноваги за формулою:

$$\alpha = (C_{\text{поч}} - C_{\text{рівн}}) * 100 / C_{\text{поч}} \quad (2.15)$$

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Який стан називають хімічною рівновагою? Як можна визначити, що в системі настала хімічна рівновага?
2. Що визначає константа хімічної рівноваги K_c , від яких факторів вона залежить?
3. Сформулюйте принцип зміщення хімічної рівноваги Ле Шательє.
4. Як виражається константа рівноваги для реакцій, що

- відбуваються у газовій фазі?
5. Який зв'язок існує між константами K_C і K_P , як його можна встановити?
 6. Запишіть вираз для константи рівноваги через мольні частки компонентів у рівноважній суміші речовин, що взаємодіють.
 7. Який зв'язок існує між виразами K_P і K_x ? Як його можна встановити у випадку ідеальних газів?
 8. Запишіть вирази констант рівноваги для реальних гомогенних хімічних систем.
 9. Що таке ступінь перетворення речовини в хімічній реакції?
 10. Як впливає каталізатор на стан хімічної рівноваги?
 11. Розрахунок виходу продуктів хімічних реакцій з додаванням інертних домішок.
 12. Вплив тиску на хімічну рівновагу.
 13. Залежність констант рівноваги від температури.
 14. Рівняння ізобари та ізохори реакції Вант-Гоффа та їх термодинамічне виведення.
 15. Застосування рівняння ізобари реакції Вант-Гоффа.
 16. Розрахунок зміни стандартних енергій Гіббса та констант рівноваги хімічних реакцій для будь-яких температур методом Тьомкіна-Шварцмана.
 17. Розрахунок зміни стандартних енергій Гіббса та констант рівноваги методом приведених енергій Гіббса.
 18. Розрахунок зміни стандартних енергій Гіббса та констант рівноваги хімічних реакцій для будь-яких температур. Перше та друге наближення Уліха.
 19. Розрахунок складу рівноважної суміші для оборотної реакції з участю реальних газів.
 20. Гетерогенні хімічні рівноваги та особливості їх термодинамічного опису.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Вивчення хімічної рівноваги реакції $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Мета роботи: Визначити константу рівноваги реакції $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ та ступінь перетворення вихідних речовин.

Прилади і реактиви: колби на 100–250 *мл*; піпетки Мора на 50, 10 та 5 *мл*; розчин 0,03 М ферум (III) хлориду FeCl_3 ; розчин 0,03 М калій іодиду KI ; розчин натрій тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; розчин крохмалю; бюретка на 25 *мл*.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

За кімнатної температури взяти дві сухі пронумеровані колби на 250 *мл* з гумовими корками. Налити в них такі кількості 0,03 М розчинів: у першу по 50 *мл* ферум (III) хлориду та калій іодиду – це буде реакційна суміш 1; у другу колбу 45 *мл* калій іодиду (спочатку 50 *мл*, потім відібрати 5 *мл*), та 55 *мл* ферум хлориду (спочатку 50 *мл*, а потім 5 *мл*) – реакційна суміш 2. Зразу ж після приготування реакційних сумішей колби щільно закрити корками та відмітити момент зливання за годинником і записати в табл. 3.1. Після цього промити бюретку розчином натрій тіосульфату та приготувати її для титрування.

Оскільки хімічна рівновага за кімнатної температури наступає не раніше, ніж за годину від початку реакції, то потрібно приступити до здачі допуску до лабораторної роботи.

Далі приготувати дві колби для титрування і в кожену налити 35–50 *мл* дистильованої води. Приблизно через 60 хв від моменту змішування з кожної реакційної суміші відібрати піпеткою 10 *мл* розчину і злити у колби для титрування. За момент відбору проби вважати зливання рідини з піпетки у колбу для титрування. Час відмічати з точністю до 1 хв. Зразу після зливання йод, що виділився, титрувати розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до світло-жовтого забарвлення. Потім додати декілька крапель розчину крохмалю і титрувати розчином натрій тіосульфату до зникнення синього забарвлення розчину. Об'єм натрій тіосульфату, що пішов на титрування, записати в табл. 3.1. Колби після титрування промити дистильованою водою і підготувати до наступних відборів проб. Піпетку перед кожним відбором проби промити досліджуваним розчином.

Таблиця 3.1.

Результати експерименту

№ проби	Реакційна суміш 1			Реакційна суміш 2		
	Час за годиннико м, год та хв	Час від початку реакції, хв	Об'єм титранта V_1 , мл	Час за годиннико м, год та хв	Час від початку реакції, хв	Об'єм титранта V_2 , мл
		0			0	
1						
2						
3						
4						
5						
6						

Через 10 хв після відбору першої проби з кожної колби піпеткою знову взяти 10 мл розчину і титрувати розчином натрій тіосульфату. Третю пробу відбирати через 10 хв після відбору другої проби. Четверту пробу відібрати через 10 хв після відбору третьої. Після кожного титрування в табл. 8.1 потрібно записати витрачений об'єм натрій тіосульфату. Відбір проб продовжити, якщо на титрування третьої та четвертої проб йде різний об'єм натрій тіосульфату (різниця понад 0,1 мл).

Однаковий об'єм тіосульфату, витрачений на титрування йоду у двох останніх пробах, вказує на досягнення рівноваги. Після встановлення рівноваги за об'ємом натрій тіосульфату в останній пробі можна обчислювати потрібні для визначення константи рівноваги рівноважні концентрації продуктів та вихідних речовин.

Розрахунок рівноважних концентрацій

1. Концентрація йоду C_{I_2} у момент настання рівноваги визначається за формулою:

$$C_{I_2} = C_{Na_2S_2O_3} V_1 / (2V_2) = C_{Na_2S_2O_3} V_1 / 20, \quad (3.1)$$

де $C_{Na_2S_2O_3}$ – концентрація натрій тіосульфату, моль/л; V_1 – об'єм розчину натрій тіосульфату, використаного на титрування йоду в момент настання рівноваги, мл; V_2 – об'єм взятої проби, 10 мл.

2. Рівноважна концентрація іонів Fe^{2+} дорівнює подвоєній концентрації йоду, оскільки за рівнянням реакції утворюється одна молекула йоду і два іони феруму.

3. Рівноважна концентрація іонів Fe^{3+} при рівновазі дорівнює різниці початкової концентрації іонів Fe^{3+} і рівноважної концентрації іонів Fe^{2+} , оскільки приріст концентрації Fe^{2+} , дорівнює зменшенню концентрації іонів Fe^{3+} :

$$C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - C_{Fe^{2+}} \text{ або } C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - 2C_{I_2} \quad (3.2)$$

Початкову концентрацію $FeCl_3$ обчислюють з концентрації вихідного розчину $C_{0,FeCl_3}$ і ступеня розведення його при змішуванні розчинів:

$$C_{FeCl_3} = C_{0,FeCl_3} \cdot a / (a+b), \quad (3.3)$$

де $C_{0,FeCl_3}$ – концентрація вихідного розчину $FeCl_3$, 0,03 моль/л; a і b – відповідно об'єми розчинів $FeCl_3$ і KI , які змішуються, мл.

4. Рівноважну концентрацію іонів I^- розраховують за рівняннями:

$$C_{I^-} = C_{KI} - 2C_{I_2} \quad (3.4)$$

$$C_{KI} = C_{0,KI} \cdot b / (a+b), \quad (3.5)$$

де $C_{0,KI}$ – концентрація вихідного розчину, 0,03 моль/л.

Розраховані початкові та рівноважні концентрації занести в табл. 3.2.

Таблиця 3.2.

Результати розрахунків

Реакційна суміш	C_{I_2} , моль/л	$C_{Fe^{2+}}$, моль/л	a , мл	b , мл	C_{FeCl_3} , моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	C_{KI} , моль/л	C_{I^-} , моль/л
1			50	50				
2			55	45				

Після виконання експерименту потрібно:

1. Розрахувати константу рівноваги K_C окремо для кожної реакційної суміші за формулою:

$$K_C = C_{Fe^{2+}}^2 \cdot C_{I_2} / (C_{Fe^{3+}}^2 \cdot C_{I^-}^2), \quad (3.6)$$

порівняти та обчислити середнє значення константи рівноваги, абсолютну та відносну похибки експерименту.

2. Визначити ступінь перетворення α кожної з вихідних речовин до моменту настання хімічної рівноваги в обох реакційних сумішах за формулами (9.7) і (9.8):

$$\alpha_{FeCl_3} = C_{Fe^{2+}} \cdot 100 / C_{FeCl_3}, \quad (3.7)$$

$$\alpha_{KI} = C_{Fe^{2+}} \cdot 100 / C_{KI}. \quad (3.8)$$

Константу рівноваги та ступені перетворення вихідних речовин занести в табл. 3.3.

Таблиця 3.3.

Реакційна суміш	K_C	$\alpha_{FeCl_3}, \%$	$\alpha_{KI}, \%$
1			
2			

Середнє значення константи рівноваги

$$K_C = \text{_____} \pm \text{_____} .$$

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Ознаки хімічної рівноваги.
2. Хімічна змінна. Число пробігів реакції.
3. Закон діючих мас. Термодинамічне виведення.
4. Запишіть різні вирази констант рівноваги оборотної хімічної реакції, котра протікає з участю ідеальних газів.
5. Запишіть різні вирази констант рівноваги оборотної хімічної реакції, котра протікає з участю реальних газів.
6. Які особливості виразу константи рівноваги для гетерогенних хімічних реакцій? Наведіть приклади.
7. Рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа та його термодинамічне виведення.
8. Зміна енергії Гіббса та енергії Гельмгольца під час перебігу хімічної реакції.
9. Поняття про хімічну спорідненість. Стандартні енергії Гіббса та Гельмгольца.
10. Розрахунок виходу продуктів хімічних реакцій, для яких $\Delta v = 0$.
11. Розрахунок виходу продуктів хімічних реакцій, для яких $\Delta v = -2$ або $+2$.
12. Розрахунок виходу продуктів хімічних реакцій, для яких $\Delta v = -1$ або $+1$.
13. Як залежить K_P від температури? Запишіть і охарактеризуйте рівняння ізобари хімічної реакції.
14. Як залежить K_C від температури? Запишіть і охарактеризуйте рівняння ізохори хімічної реакції.

15. Які існують наближені методи розрахунку константи рівноваги?
16. Як можна розрахувати стандартну константу хімічної рівноваги за першим та другим наближенням Уліха?
17. В чому полягає метод розрахунку константи рівноваги за приведеними ізобарними потенціалами?
18. В чому полягає розрахунок константи рівноваги за методом Тьомкіна-Шварцмана?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

Визначення активності та коефіцієнта активності неелектроліту методом криоскопії

Мета роботи: Визначити активність та коефіцієнт активності неелектроліту методом криоскопії

Прилади і реактиви: прилад для криоскопічних досліджень (термометр із ціною поділок 0,1 градуса, звичайний термометр, мішалка, мікрохолодильник), охолоджувальна суміш (сніг чи лід з кухонною сіллю), дистильована вода, 5 розчинів різної концентрації неелектроліту.

У помірно розведених розчинах неелектролітів коефіцієнт активності помітно відрізняється від одиниці. Для таких розчинів справедливе рівняння:

$$-d \ln a_2 / dT = n_1 \Delta H_{пл,1} / (n_2 RT^2), \quad (4.1)$$

де n_1 і n_2 – кількості моль розчинника і розчиненої речовини, a_2 – активність розчиненої речовини, $\Delta H_{пл,1}$ – мольна теплота плавлення розчинника.

Якщо в це рівняння ввести заміну $dT = -d\Theta$ (Θ – зменшення температури замерзання розчину порівняно з температурою замерзання розчинника) і $K_K = M_1 RT^{o2} / (1000 \Delta H_{пл,1})$ та врахувавши, що $C_{m1} = 1000/M_1$, отримаємо:

$$\frac{d \ln a_2}{d\Theta} = \frac{C_{m1} \Delta H_{пл,1}}{C_{m2} RT^{o2}} = \frac{1}{C_{m2} K_K}, \quad (4.2)$$

де C_{m1} і C_{m2} – концентрації розчинника і розчиненої речовини, виражені в моль на 1000 г розчинника.

Для зручності інтегрування рівняння (4.2) вводять допоміжну величину j , яка є відносним, порівняно з ідеальним розчином, зниженням температури замерзання:

$$j = \frac{(\Theta_{\text{ид}} - \Theta)}{\Theta_{\text{ид}}} = 1 - \frac{\Theta}{C_{m2} K_k}, \quad (4.3)$$

де $\Theta_{\text{ид}}$ представляє собою те зменшення температури замерзання, яке мав би розчин тієї ж концентрації, якщо б він володів властивостями розведеного розчину.

$$dj = \frac{d\Theta}{C_{m2} K_k} - \frac{\Theta dC_{m2}}{C_{m2}^2 K_k}, \quad (4.4)$$

Оскільки за рівнянням (2.2)

$$d \ln a_2 = \frac{d\Theta}{C_{m2} K_k}, \quad (4.5)$$

$$dj = d \ln a_2 - \frac{\Theta dC_{m2}}{C_{m2}^2 K_k} = \frac{\Theta d \ln C_{m2}}{C_{m2}^2 K_k} = d \ln a_2 - (1 - j) d \ln C_{m2}.$$

$$dj = d \ln a_2 - (1 - j) d \ln C_{m2} \quad (4.6)$$

$$d \ln(a_2 / C_{m2}) = d \ln \gamma_2 = -j d \ln C_{m2} - dj, \quad (4.7)$$

де γ_2 – коефіцієнт активності розчиненої речовини.

Звідси

$$-\ln \gamma_2 = \int_0^{C_{m2}} j d \ln C_{m2} + j. \quad (4.8)$$

$$-\ln \gamma_2 = \int_0^{C_{m2}} (j / C_{m2}) dC_{m2} + j. \quad (4.9)$$

За рівнянням (4.9) може бути визначений коефіцієнт активності розчиненої речовини у розчинах неелектролітів за температури замерзання розчину.

Під час виведення рівняння (4.9) передбачалось, що прихована теплота плавлення розчинника не змінюється, тому і криоскопічна константа K_k не змінюється зі зміною температури. Вказане передбачення і визначає собою межі практичного застосування формули (4.9). У водних розчинах неелектролітів

коефіцієнт активності може бути визначений описаним методом з достатньою точністю до концентрацій ЗМ.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

У чисту суху пробірку 2 (рис. 4.1) наливають розчинник у такій кількості, щоб нижній, основний резервуар термометра (1) був покритий рідиною. Нижній його кінець повинен бути на відстані 1–1,5 см від дна пробірки. У правильно зібраному приладі термометр і пробірка повинні бути закріплені, а мішалка 5 повинна вільно рухатися вгору та вниз біля ртутного резервуара.

Неперервно перемішуючи розчинник, спостерігають за показами термометра. Внаслідок охолодження температура рідини падає нижче від точки замерзання, а початок кристалізації супроводжується виділенням теплоти і температура підвищується; підвищення її припиняється в момент замерзання, і протягом довшого часу температура залишається постійною. Максимальне значення температури після її підвищення вважають температурою замерзання.

Дослід повторюють два рази. Після кожного визначення пробірку 2 виймають з приладу разом з термометром і утворені кристали розплавляють (нагріванням рукою або теплою водою). Із результатів двох вимірювань, які повинні відрізнятись між собою не більше ніж на $0,05^{\circ}\text{C}$, вираховують середню температуру замерзання розчинника.

Виміряти температури замерзання щонайменше для п'яти концентрацій неелектроліту. Після визначення температури замерзання чистого розчинника беруть суху пробірку, виливають в неї розчин найменшої концентрації і проводять ті ж операції, що і з чистим розчинником. Аналогічно визначають температуру замерзання більш концентрованих розчинів цієї ж речовини. Розчини попередньо готує лаборант.

На підставі отриманих даних для кожної концентрації обчислити j за формулою (4.3) і записати в табл. 4.2, у якій навести такі величини: концентрацію C_{m2} , виражену у молях розчиненої речовини на 1000 г розчинника, j , j/C_{m2} .

Наступним кроком є визначення інтегралу $\int_0^{C_{m2}} (j/C_{m2}) dC_{m2}$,

який розраховується з графіка $(j/C_{m2}) = f(C_{m2})$.

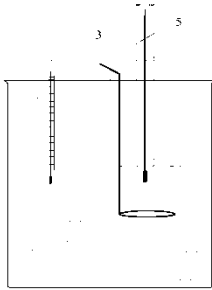


Рис. 4.1. Схема приладу для криоскопічних досліджень: 1 – термометр, 2 – пробірка, 3 – звичайний термометр, 4 – товстостінна склянка, заповнена охолоджувальною сумішшю, 5 – мішалка, 6 – широка пробірка (повітряна оболонка).

Для цього на міліметровому папері або папері в клітинку відкласти по осі абсцис для отриманих 4-5 точок значення C_{m2} , по осі ординат відповідні їм величини j / C_{m2} і провести через ці точки криву.

Площа, обмежена кривою, координатними осями і ординатою, яка відповідає відповідній заданій концентрації,

буде рівна величині інтеграла $\int_0^{C_{m2}} (j / C_{m2}) dC_{m2}$ (4.9) (рис. 4.2).

Для найменшої концентрації площа обчислюється як добуток величини j / C_{m2} та цієї концентрації C_{m2} . Площа для наступної концентрації повинна включати площу для попередньої концентрації та площу трапеції, яка утворюється з бічних сторін зі значеннями j / C_{m2} для попередньої та наступних концентрацій з висотою, що дорівнює різниці двох сусідніх концентрацій. В такий спосіб обчислити площі для всіх концентрацій і записати їх в табл. 4.2.

Таблиця 4.1.

Результати експерименту

C_{m2} , моль/кг	$t_{зам}, ^\circ C$				$\theta, ^\circ C$
	1	2	3	серед.	
0					
0,2					
0,4					
0,6					
0,8					
1,0					

Таблиця 4.2.

Результати розрахунків

C_{m2} , моль/кг	j	j/C_{m2}	$\int_0^{C_{m2}} (j/C_{m2}) dC_{m2}$	$-\ln \gamma_2$	γ_2	a_2 , моль/кг
0,2						
0,4						
0,6						
0,8						
1,0						

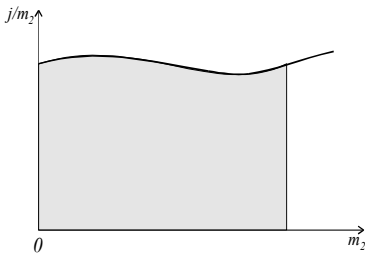


Рис. 4.2. Графічне визначення коефіцієнта активності у розчинах неелектролітів.

Після визначення інтеграла за формулою (4.9) розрахувати для заданої концентрації $-\ln \gamma_2$ і величину коефіцієнта активності.

Значення логарифму коефіцієнта активності $-\ln \gamma_2$, коефіцієнта активності γ_2 та активності a_2 неелектроліту записати в табл. 4.1.

Активність речовини визначають як добуток коефіцієнта активності та концентрації.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Енергія Гіббса суміші ідеальних газів. Хімічний потенціал.
2. Фізичний зміст та властивості хімічного потенціалу.
3. Повний і частинний диференціали термодинамічних потенціалів для відкритих систем.
4. Термодинамічні потенціали багатокомпонентних систем.
5. Критерії можливості протікання самочинних хімічних процесів.
6. Хімічний потенціал ідеального і реального газів.
7. Метод леткості або фугітивності.
8. Способи визначення леткості з експериментальних даних.
9. Тепловий закон Нернста та наслідки з нього.
10. Постулат Планка. Третій закон термодинаміки.
11. «Тіла Нернста». Абсолютна ентропія.

12. Загальна характеристика розчинів та їх класифікація.
13. Різні способи вираження складу розчину.
14. Специфіка розчинів. Теорії розчинів.
15. Ідеальні розчини. Рівняння Гіббса–Дюгема.
16. Парціальні мольні величини.
17. Способи визначення парціальних мольних величин.
18. Що таке фугітивність (леткість)? З якою метою введена ця функція? Як вона може бути визначена?
19. Що таке активність? Як її вираховують у випадку, якщо пару можна вважати ідеальним газом?
20. Чому рівна активність розчинника у безмежно розбавленому розчині?
21. Що таке стандартний стан? Який стан розчинника вважають стандартним?
22. Що таке коефіцієнт активності? Чи однакові числові значення коефіцієнта активності, якщо концентрація розчинів виражена по-різному?
23. Як можна визначити активність за тиском пари, якщо компонент леткий?
24. Як визначають активність на основі закону розподілу?
25. Запишіть формули, які використовують для розрахунку коефіцієнта активності в розчині неелектроліту методом криоскопії. Поясніть їх.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

Визначення молярної маси розчиненої речовини криоскопічним методом

Мета роботи: Ознайомитись із криоскопічним методом визначення молекулярної маси розчиненої речовини.

Прилади і реактиви: прилад для криоскопічних вимірювань (термометр із ціною поділок 0,1 градуса, звичайний термометр, мішалка, мікрохолодильник), розчини трьох невідомих речовин (розчини 1 та 2), дистильована вода, охолоджуюча суміш (сніг або лід та кухонна сіль).

На відміну від чистого розчинника, розчин при охолодженні не замерзає всуціль за постійної температури. За певної температури з розчину починають виділятися кристали розчинника і в процесі охолодження їх кількість збільшується.

Температура, за якої з рідкого розчину з заданою концент-

рацією розчиненої речовини починають з'являтися кристали твердої фази при умові рівноваги, називають температурою кристалізації розчину. Якщо розчинена речовина і розчинник не утворюють твердого розчину, то температура кристалізації розчину нижча від температури кристалізації розчинника. Зниження температури кристалізації пропорційне концентрації розчиненої речовини. Для визначення зниження температури замерзання справедливе співвідношення:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K C_m, \quad (5.1)$$

де $\Delta t_{\text{зам}}$ – зниження температури кристалізації розчину порівняно з чистим розчинником, K – криоскопічна константа розчинника або моляльне зниження температури кристалізації. Для води криоскопічна стала K дорівнює $1,86 \text{ кг} \cdot \text{K} / \text{моль}$.

Для визначення K експериментально вимірюють зниження температури замерзання для розбавлених розчинів, а потім перераховують ці дані на 1 моль, тобто K не є дійсним зниженням точки замерзання моляльного розчину, для якого закони розбавлених розчинів вже не застосовуються. Криоскопічна стала – величина умовна, екстраполяційна, розрахована для моляльного розчину за даними для розбавлених розчинів.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

У чисту суху пробірку 2 (рис. 4.1) наливають розчинник у такій кількості, щоб нижній, основний резервуар термометра (1) був покритий рідиною. Нижній його кінець повинен бути на відстані 1 – 1,5 см від дна пробірки. У правильно зібраному приладі термометр і пробірка повинні бути закріплені, а мішалка (5) повинна вільно рухатися вгору та вниз біля ртутного резервуара.

Неперервно перемішуючи розчинник, спостерігають за показами термометра. Внаслідок охолодження температура рідини падає нижче від точки замерзання, а початок кристалізації супроводжується виділенням теплоти і температура підвищується; підвищення її припиняється в момент замерзання, і протягом довшого часу температура залишається постійною. Максимальне значення температури після її підвищення вважають температурою замерзання.

Дослід повторюють два рази. Після кожного визначення пробірку (2) виймають з приладу разом з термометром і утворені кристали розплавляють (нагріванням рукою або теплою водою). Із результатів двох вимірювань, які повинні

відрізнятися між собою не більше ніж на 0,05 °С, вираховують середню температуру замерзання розчинника.

Після визначення температури замерзання чистого розчинника беруть суху пробірку, виливають в неї розчин 1 (розчин з масовою часткою 10 % невідомої речовини) і проводять ті ж операції, що і з чистим розчинником. Аналогічно визначають температуру замерзання розчину цієї ж речовини, але невідомої концентрації (розчин 2). У цій лабораторній роботі необхідно проводити визначення для розчинів трьох невідомих речовин – неелектролітів або електролітів X, Y і Z.

На основі отриманих вимірювань зміни температури замерзання обчислюють за формулою (5.2) молярну масу розчиненої речовини неелектроліту M_2 (розчин 1):

$$M_2 = \frac{1000 \cdot K \cdot g_2}{g_1 \cdot \Delta t_{\text{зам}}} = \frac{1000 \cdot K \cdot \omega_2}{(100 - \omega_2) \cdot \Delta t_{\text{зам}}}, \quad (5.2)$$

(де g_2 і g_1 – маса розчиненої речовини і розчинника відповідно) та концентрацію – масову частку цієї речовини ω_2 (розчин 2) за формулою (5.3).

$$\omega_2 = \frac{1000 \cdot M_2 \cdot \Delta t_{\text{зам}}}{1000 \cdot K + M_2 \cdot \Delta t_{\text{зам}}} \quad (5.3)$$

Результати вимірювань записують у табл. 5.1:

Таблиця 5.1.

Результати експерименту та розрахунків

Дослід- жувана система	$t_{\text{зам}}, \text{ }^\circ\text{C}$		$\Delta t_{\text{зам}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$M_2, \text{ г/моль}$		$\omega_2, \%$	
	Виміряна	Се- ре- дня		Виз- наче- на	Істи- нна	Визна- чена	Істи- нна
Розчинник							
Розчин 1 речовини X						10	10
Розчин 2 речовини X							
Розчин 1 речовини Y						10	10
Розчин 2 речовини Y							
Розчин 1 речовини Z						10	10
Розчин 2 речовини Z							

Після заповнення табл. 5.1 дізнатися у викладача істинні молярні маси речовин та масові частки розчинів 2, обчислити відносні похибки визначення та пояснити причини їх появи.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Мнемонічний квадрат.
2. Енергія Гіббса суміші ідеальних газів. Хімічний потенціал.
3. Фізичний зміст та властивості хімічного потенціалу.
4. Хімічний потенціал ідеального і реального газів.
5. Загальна характеристика розчинів та їх класифікація.
6. Різні способи вираження складу розчину.
7. Специфіка розчинів. Теорії розчинів.
8. Ідеальні розчини. Рівняння Гіббса–Дюгема.
9. Парціальні мольні величини.
10. Метод активностей. Коефіцієнти активності та способи їх визначення.
11. Стандартні стани при визначенні хімічних потенціалів компонентів.
12. Колігативні властивості розчинів.
13. Чим викликане зменшення температури замерзання розчинів та збільшення температури кипіння?
14. Який фізичний зміст кріоскопічної та ебуліоскопічної констант? Вирази для другого закону Рауля.
15. Вивести вираз для визначення зміни температури кипіння ідеального розчину.
16. Вивести вираз для визначення зміни температури кипіння гранично розбавленого розчину.
17. У чому суть кріоскопічного методу визначення відносної молекулярної маси?
18. Вивести вираз для визначення зміни температури замерзання ідеального розчину.
19. Вивести вираз для визначення зміни температури замерзання гранично розбавленого розчину.
20. У чому властивості речовин у розчиненому стані аналогічні до властивостей газів? До розчинів якої концентрації стосується рівняння Вант-Гоффа для осмотичного тиску?
21. Що таке осмотичний тиск? Як його вимірюють?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

Вивчення рівноваг рідина – пара у подвійних рідких системах

Мета роботи: Побудувати діаграму стану рідина-пара.

Прилади і реактиви: дві рідини; прилад для перегонки та визначення температур кипіння рідин; прилад для визначення показника заломлення; 9 пробірок з сумішами двох рідин, які змішуються; піпетка на 0,1 мл для відбору сумішей для визначення показника заломлення; стаканчики на 50 мл або піпетка на 1 мл для відбору конденсату; ацетон; газовий пальник або плитка з піщаною банею.

Для визначення температур кипіння рідин служать прилади різних конструкцій, що називаються ебуліоскопами. На рис. 4.1 приведена схема найпростішої установки для визначення температур кипіння і складу пари.

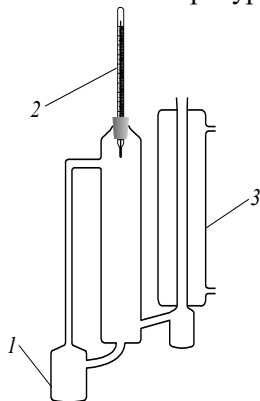


Рис. 6.1. Схема приладу для визначення температур кипіння рідких сумішей. 1 – перегонна колба; 2 – термометр; 3 – холодильник.

або густини. Ці вимірювання, проведені багаторазово для розчинів різного складу, дозволяють побудувати графіки залежності

Розчин поміщують у перегонну колбу 1 і обережно нагрівають. Коли розчин закипить, нагрівання роблять менш інтенсивним, доки не буде досягнута температура кипіння за сталого тиску ($1 \text{ атм} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$). Невеликі кількості рідини, що випарувалась, постійно конденсуються у зворотному холодильнику 3 і повертаються у перегонну колбу 1.

Це забезпечує рівноважний стан для вихідного складу рідини, що кипить. Після досягнення температури кипіння відбирають для аналізу невелику кількість рідини.

Аналітичний метод визначення складу пари і рідини ґрунтується на вимірюванні показника заломлення

температури кипіння від складу рідини за постійного тиску (діаграми $T - \varphi$, $T - \omega$, $T - X$).

Фазову діаграму для складу пари можна отримати, якщо відбирати для аналізу невелику кількість пари, що конденсується у заглибленні, яке міститься безпосередньо під холодильником 3 (рис. 6.1). Джерела похибок вимірювання пов'язані з коливаннями температури, відбором проб для аналізів і зміною рівноважної концентрації пари компонентів на шляху від киплячої рідини до холодильника.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

У дев'яти пронумерованих колбах або пробірках повинні міститися бінарні розчини рідин з різним об'ємним складом:

Таблиця 6.1.

Варіанти завдань

Номер колби	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Об'ємний вміст першого компонента φ_1 , %									
A	100	90	80	70	60	40	30	0	x
B	100	90	70	60	50	30	20	0	x
C	100	90	80	70	50	30	20	0	x

Кожна колба або пробірка повинна містити по 10 мл суміші, крім першої і восьмої (100 і 0 %). Дев'ята колба або пробірка містить суміш невідомого складу (x). Суміш готують змішуванням однієї з висококиплячих рідин: $C_6H_5CH_3$, C_6H_6 , C_6H_5Cl та ін. – з однією із рідин: $(CH_3)_2CO$, $CHCl_3$, CCl_4 або C_4H_9OH (суміш складу A); змішуванням висококиплячої рідини з метанолом (суміш B); змішуванням органічної речовини з водою (суміш C).

Отримавши варіант завдання, за відомими густинами рідин обчислити масові та мольні частки рідин у суміші. Для визначення масової частки рідини в суміші, слід визначити маси рідин у суміші за їх густинами та масу 10 мл суміші. Масова частка ω рідини в суміші у відсотках визначається діленням маси рідини на масу суміші та множенням на 100. Для визначення молярної частки потрібно визначити число моль окремих рідин в суміші та загальне число моль в 10 мл суміші.

Молярна частка рідини в суміші у відсотках визначається діленням числа моль речовини на сумарне число моль речовини у суміші та множенням на 100. Результати розрахунків занести в табл. 6.2.

Пізніше визначають показники заломлення всіх розчинів та записують їх у табл. 6.2. Вимірявши показники заломлення чистих рідин і розчинів відомого складу, будують криву залежності показника заломлення від складу розчину в об'ємних відсотках (калібрувальний графік). За показником заломлення розчину невідомої концентрації з калібрувального графіка визначають його склад.

Потім визначають температури кипіння чистих розчинників та їх сумішей. В посудину для кип'ятіння 1 вливають 10 мл суміші відомого складу. Щоб запобігти перегріву рідини і для забезпечення рівномірного кипіння у посудину поміщають дрібні шматочки кип'ятильника (неглазурований фарфор або скляні капіляри, запаяні з одного кінця). Після цього посудину закривають корком з термометром (2) так, як це показано на рис. 6.1. Прилад закріплюють у штативі, пускають воду у холодильник (3) і повільно нагрівають посудину. Після того як температура кипіння рідини встановиться, її записують. У наперед приготовлену пробірку з притертим корком піпеткою у заглибленні під холодильником 3 відбирають 5 – 10 крапель конденсату; пробірку швидко закривають. Щоб склад проби не змінився, пробірку поміщають у лід або холодну воду (не тримаючи пробірку в руках). Після цього продовжують кип'ятіння протягом 2 – 3 хвилин і знову записують температуру кипіння, при цьому температура не повинна відрізнятись від температури до відбору проби більше ніж на 1°. Потім нагрівання припиняють, зливають суміш у склянку для зливу. Крім ебуліоскопа можна використовувати звичайний прилад для перегонки з прямим холодильником та алонжем, де конденсат збирається у пронумеровані стаканчики.

Перші фракції конденсату (1 – 2 мл) звичайно відкидають і збирають середню фракцію (1 – 2 мл) з усталеною температурою кипіння.

Такий же дослід проводять з усіма іншими сумішами і чистими компонентами. Під час визначення температури кипіння чистих компонентів термометр поміщають у парову

фазу.

Перед кожним дослідом шматочки фарфору (чи капіляри) заміняють на нові. Посудину і холодильник перед кожним дослідом продувають теплим повітрям.

Таблиця 6.2.

Розрахунок складу рідини і конденсату (пари)

Номер колби	$\varphi_1, \%$	Об'єм рідин, мл		Маси рідин, г			$\omega_1, \%$	Кількість речовини, моль			$X_1, \%$	Показник заломлення розчину п
		V_1	V_2	m_1	m_2	$m_{\text{сум}}$		ν_1	ν_2	$\nu_{\text{сум}}$		
Рідина												
1	100	10	0				100				100	
2												
3												
4												
5												
6												
7												
8	0	0	10				0				0	
x												
Номер колби	$\varphi_1, \%$	Об'єм рідин, мл		Маси рідин, г			$\omega_1, \%$	Кількість речовини, моль			$X_1, \%$	Показник заломлення розчину п
		V_1	V_2	m_1	m_2	$m_{\text{сум}}$		ν_1	ν_2	$\nu_{\text{сум}}$		
Конденсат (пара)												
1	100	10	0								100	
2												
3												
4												
5												
6												
7												
8	0	0	10								0	
x												

Склад пари ($\varphi_1, \%$) визначають за показником заломлення зібраного конденсату з калібрувального графіка. За визначеною об'ємною часткою обчислюють масову та мольну частки першого компонента розчину в конденсаті та записують у

табл. 6.2 навпроти показника заломлення. Показник заломлення n конденсату визначають за тієї ж температури, за якої визначали n вихідних сумішей.

Призми рефрактометра перед кожним визначенням обережно витирають фільтрувальним папером. Температури кипіння чистих компонентів та їх сумішей, показники заломлення вихідних рідин та їх конденсатів, а також склади рідких сумішей та їх конденсатів (пари) записують в табл. 6.3. і табл. 6.4.

Таблиця 6.3.

Результати експерименту та розрахунків

№ проби	Температура кипіння середньої фракції, °С	Показник заломлення		Склад ϕ_1 , об. %	
		рідини	пари	рідини	пари
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
x					

Таблиця 6.4.

Результати експерименту та розрахунків

№ проби	Температура кипіння середньої фракції, °С	Склад ω_1 , мас. %		Склад X_1 , мол. %	
		рідини	пари	рідини	пари
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
x					

1. Побудувати графік у координатах температура кипіння – склад ($T - \varphi$, $T - \omega$, $T - X$). Одну криву будують за температурами кипіння до відбору проби і за процентним складом рідких сумішей. Другу криву будують за середніми температурами кипіння і складом пари.

2. Побудувати графіки у координатах склад пари – склад рідини (у об'ємних, масових та мольних відсотках).

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Енергія Гіббса суміші ідеальних газів. Хімічний потенціал.
2. Фізичний зміст та властивості хімічного потенціалу.
3. Хімічний потенціал ідеального і реального газів.
4. Загальна характеристика розчинів та їх класифікація.
5. Різні способи вираження складу розчину.
6. Специфіка розчинів. Теорії розчинів.
7. Колігативні властивості розчинів.
8. Ідеальні розчини. Рівняння Гіббса–Дюгема.
9. Парціальні мольні величини.
10. Вивести вираз закону Рауля для ідеальних та реальних розчинів.
11. Запишіть математичний вираз закону Рауля для парціальних тисків пари компонентів і загального тиску пари суміші, поясніть їх. Зобразіть графічно залежність парціальних тисків пари компонентів і загального тиску пари суміші від її складу.
12. Зобразіть графічно залежність загального і парціальних тисків пари від складу суміші з позитивними і негативними відхиленнями від ідеальних. Поясніть причину відхилень.
13. Сформулюйте закони Коновалова і поясніть їх.
14. Які суміші називаються азеотропними? Які їх властивості? Наведіть приклади.
15. Ректифікація. Проста перегонка.
16. Перегонка з водяною парою.
17. Діаграма стану розчину. Правило важеля.
18. Частково розчинні рідини. Розшарування розчинів.
19. Вільна енергія. Енергія Гіббса та енергія Гельмгольца.
20. Повні і частинні диференціали термодинамічних потенціалів для закритих систем.
21. Критерії можливості і напрямку протікання самовільних процесів.

22. Характеристичні функції та їх взаємозв'язок і властивості.
23. Рівняння Максвелла. Використання рівнянь Максвелла для виведення різних термодинамічних співвідношень.
24. Мнемонічний квадрат.
25. Рівняння Гіббса-Гельмгольца та його значення в хімії.
26. Робота і теплота хімічного процесу. Співвідношення Гіббса-Гельмгольца.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

Визначення коефіцієнта розподілу

Мета роботи: Визначити коефіцієнт розподілу оцтової кислоти між водою та органічним неполярним розчинником та константу асоціації кислоти в неполярному органічному розчиннику.

Прилади і реактиви: водні розчини оцтової кислоти (1,2; 0,9; 0,6; 0,3 М), неполярний органічний розчинник, водні розчини натрій гідроксиду (приблизно 0,03 М та 0,5 М), соляної кислоти (0,02 М); колби на 200-250 мл (10 шт.), гумові корки (4 шт.), піпетки Мора на 25 мл (три шт.), 20 мл (дві шт.), 5 мл (3 шт.), дві ділительні лійки, штативи (4 шт.), бюретки (2 шт.), гумові груші або дозатори (2 шт.).

В цій роботі визначається коефіцієнт розподілу речовини між двома різними розчинниками. Одним із розчинників є вода. Досліджуваний компонент, наприклад, оцтова кислота, повинен бути добре розчинним у воді. Вивчення розподілу оцтової кислоти між водою і органічною речовиною проводиться за кімнатної температури.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Приготувати чотири розчини оцтової кислоти у воді приблизно наступних концентрацій: 1,2; 0,9; 0,6 і 0,3 моль/л. Піпеткою відбирають 25,0 мл кожного розчину і поміщають в окрему колбу з притертим корком місткістю 200-250 мл, туди ж піпеткою додати 25,0 мл органічного розчинника. Колби перемішують протягом 40 хв. Потім вміст колби витримують 20-25 хв для розділення шарів або суміш переливають в ділительну лійку і через декілька хвилин відділяють водний шар від неводного.

Після цього піпетками на 5 мл беруть по три проби з

верхнього і нижнього шарів, слідкуючи, щоб краплі не попали з іншого шару. Для кожного шару необхідна окрема піпетка. Щоб відібрати пробу з нижнього шару, закривають пальцем верхній отвір піпетки і опускають її через верхній шар; при цьому крапля верхнього шару все ж попаде в носик піпетки. Щоб цю краплю видалити, не відкриваючи верхнього отвору піпетки, нагрівають піпетку рукою; повітря, що розширюється, виштовхне краплю. Якщо це здійснити не вдасться, тоді злегка видувають краплю.

Розділені в ділильній лійці органічний та водний шари можна перелити в окремі пронумеровані колби та відбирати проби з колб. Кожний з розчинів при досягненні рівноваги титрують по три рази і беруть середній результат. На цьому дослід закінчують.

Водний розчин титрують 0,5 М розчином лугу в присутності фенолфталеїну та визначають концентрацію кислоти у водному шарі за формулою:

$$C_{\text{кислоти}} = V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} / 5 = V_{\text{NaOH}} \cdot 0,5 / 5 = 0,1 V_{\text{NaOH}}, \quad (7.1)$$

де V_{NaOH} – об'єм титранта, C_{NaOH} – концентрація лугу.

Проби з органічного шару відбирають з допомогою гумової груші або дозатора. Пробу поміщають в колбу з притертим корком, туди додають піпеткою 20 мл 0,03 М розчину лугу і декілька крапель фенолфталеїну. Суміш енергійно струшують протягом 1–2 хв до появи малинового забарвлення (надлишок лугу). Надлишок лугу титрують 0,02 н. розчином НСІ. Попередньо в'ясняють, яка кількість соляної кислоти витрачається на титрування 20 мл лугу. Молярність кислоти в органічному шарі розраховують за формулою:

$$C_{\text{кислоти}} = (V_{\text{л}} - V_{\text{суміші}}) \cdot C_{\text{НСІ}} / 5, \quad (7.2)$$

де $V_{\text{суміші}}$ – кількість кислоти, витраченої на титрування суміші, мл; $V_{\text{л}}$ – об'єм кислоти, витраченої на нейтралізацію 20 мл лугу, який додається до проби з органічного шару, мл. Отримані дані зводять в табл. 7.1.

Під час розрахунків враховують, що етанова кислота, як і інші карбонові кислоти, у неполярних розчинниках існує, головним чином, у вигляді подвійних молекул, утворених за рахунок водневих зв'язків. У димерній молекулі ацетатної кислоти є два водневих зв'язки.

У воді оцтова кислота не димеризується, оскільки вода розриває димерні молекули і сама утворює водневі зв'язки з кислотою. У воді молекули оцтової кислоти у незначній мірі

дисоціюють. В цій роботі дисоціацією оцтової кислоти нехтують.

Таблиця 7.1.

Результати титрування

суміш	$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$				$C_{\text{вода}}, \text{моль/л}$	
	Проба з водного шару					
	1	2	3	середнє		
1						
2						
3						
4						
суміш	$V_{\text{суміші}}, \text{мл}$				$C_{\text{орг}}, \text{моль/л}$	$C_{\text{орг}}/C_{\text{вода}}$
	Проба з органічного шару					
	1	2	3	середнє		
1						
2						
3						
4						

Коефіцієнт розподілу та константу асоціації визначають на основі залежності $C_1 = f(C_2/C_1)$:

$$C_1 = K^2 / (2K_{\text{ac}}) \cdot (C_2/C_1) - K / (2K_{\text{ac}}). \quad (7.3)$$

На графічній залежності $C_1 = f(C_2/C_1)$ отримується пряма з кутовим коефіцієнтом $A = K^2 / (2K_{\text{ac}})$ і вільним членом $B = K / 2K_{\text{ac}}$. Звідси обчислюємо K і K_{ac} :

$$K = A / B \quad (7.4)$$

$$K_{\text{ac}} = A / 2B^2. \quad (7.5)$$

Зробити висновок про можливість використання відповідного органічного розчинника для екстракції етанової кислоти. Вказати розмірність коефіцієнта розподілу та константи асоціації.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Енергія Гіббса суміші ідеальних газів. Хімічний потенціал.
2. Фізичний зміст та властивості хімічного потенціалу.
3. Повний і частинний диференціали термодинамічних потен-

- ціалів для відкритих систем.
4. Термодинамічні потенціали багатокомпонентних систем.
 5. Критерії можливості протікання самовільних хімічних процесів.
 6. Хімічний потенціал ідеального і реального газів.
 7. Метод леткості або фугітивності.
 8. Способи визначення леткості з експериментальних даних.
 9. Загальна характеристика розчинів та їх класифікація.
 10. Різні способи вираження складу розчину.
 11. Специфіка розчинів. Теорії розчинів.
 12. Ідеальні розчини. Рівняння Гіббса–Дюгема.
 13. Парціальні мольні величини.
 14. Метод активностей. Коефіцієнти активності та способи їх визначення.
 15. Стандартні стани при визначенні хімічних потенціалів компонентів.
 16. Колігативні властивості розчинів.
 17. Розподіл речовини між двома незмішуваними розчинниками. Закон розподілу, коефіцієнт розподілу. Ідеальні та реальні розчини.
 18. Закон розподілу. Часткова дисоціація речовини в одному розчиннику та асоціація – в іншому.
 19. Закон розподілу. Часткова дисоціація речовини в одному з розчинників. Асоціація відсутня.
 20. Закон розподілу. Часткова асоціація речовини в одному з розчинників. Відсутність дисоціації.
 21. Закон розподілу. Повна дисоціація речовини в одному з розчинників. Асоціація відсутня.
 22. Закон розподілу. Часткова дисоціація речовини в одному з розчинників. Повна асоціація – в іншому.
 23. Закон розподілу. Повна димеризація речовини в одному з розчинників. Відсутність дисоціації – в іншому.
 24. Закон розподілу. Екстракція. Одно- і багаторазова екстракції.
 25. Як графічно визначити константу асоціації і константу розподілу в системі вода – органічний неполярний розчинник – ацетатна кислота?
 26. Розчинність твердих речовин і газів у рідинах. Загальна

- характеристика.
27. Вивести вираз для залежності розчинності твердих речовин у рідких розчинниках від температури.
 28. Вивести вираз для залежності розчинності газів у рідинах від температури.
 29. Вивести вираз для залежності розчинності твердих речовин у рідких розчинниках від тиску.
 30. Вивести вираз для залежності розчинності газів у рідинах від тиску.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

Побудова діаграми стану для системи вода – фенол

Мета роботи: Побудувати діаграму стану температура – склад для системи фенол – вода.

Прилади і реактиви: термометр з точністю до 0,05 градуса, термостат з контактним термометром, кріостат – кристалізатор з охолоджувальною сумішшю (сніг-кухонна сіль), ампули з відомим вмістом суміші фенолу і води (15 шт.).

Для вивчення взаємної розчинності використовують метод Алексеева, який ґрунтується на тому, що готують ряд ампул з відомим вмістом досліджуваних речовин і запаюють їх. Ампули поміщають на водяну баню, температуру якої поступово підвищують, і безперервно струшують ампули для перемішування суміші. Визначають температуру, за якої система стає однорідною. Визначення температури перевіряють, повільно охолоджуючи систему до появи другої рідкої фази (помутніння розчину в ампулі). Різниця між показами термометра не повинна перевищувати 1°. Середнє з отриманих значень відповідає температурі, за якої досліджувані речовини розчинні у тому співвідношенні, в якому вони були взяті.

Для проведення роботи потрібно взяти набір пронумерованих ампул, що містять суміші фенолу і води різного складу. Склади сумішей і рекомендована температура середовища, в яке опускають ампули, вказані у табл. 8.1. Рекомендована температура, записана у табл. 6.1, вказана з точністю ± 2

градуси. Визначення треба проводити у запаяних пробірках.

Таблиця 8.1.

Склади сумішей фенол-вода та рекомендовані температури для визначення гомогенізації та гетерогенізації сумішей

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Фенол, мас.%	100	90	80	79	70	60	50	40	30	20	10	7	6	5	3
Температура, °C	50	15	5	5	35	60	70	70	70	70	45	2	10	-3	-2

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Повільно нагрівають термостат, водяну баню, починаючи від кімнатної температури приблизно до 70°C і по черзі вносять в неї пробірки з двома рідкими шарами. Температуру досліджуваної суміші контролюють з допомогою термометра. За неперервного струшування пробірки відмічають температуру, за якої непрозора суміш раптово стає прозорою. Дослід починають з 5-ої ампули, для якої рекомендована температура гомогенізації 35 градусів. Для точного встановлення температури гомогенізації суміші контактний термометр наставляють на температуру, нижчу від рекомендованої на 2 градуси. Налаштування термометра проводять, слідкуючи за металічним стержнем і шкалою термометра. Слід пам'ятати, що ціна поділки у контактному термометрі – 2 градуси. Металічний стержень має бути в тому місці термометра, де є температура 33 градуси. Після встановлення температури 33 градуси струшують пробірку з номером 5. Якщо гомогенізація не спостерігається, підкручують контактний термометр на два оберти за годинниковою стрілкою, перемішують вміст ампули і записують покази термометра. Контактний термометр підкручують далі на два оберти за годинниковою стрілкою і фіксують наступну температуру. Дослід проводять до тих пір, поки суміш не гомогенізується. Зафіксовану температуру гомогенізації записують у табл. 8.2.

Після цього нагрівають термостат до температури, меншої на два градуси від наступної рекомендованої температури, 43 градуси і слідкують за зміною суміші, що знаходиться в ампулі під номером 11. Гомогенізувавши досліджувану суміш, записують температуру гомогенізації у табл. 8.2. Наступний експеримент проводять з ампулою під номером 1, починаючи від 48

градусів. За температури 58 градусів починають встановлення температури гомогенізації суміші за номером 6. Встановлення температур гомогенізації сумішей 7, 8, 9 та 10 починають з 67 градусів.

Таблиця 8.2.

Результати експерименту

№ пробірки	Вміст фенолу, мас. %	Температура, °C		Середня температура, °C
		гомогенізації	гетерогенізації	
5	70			
11	10			
1	100			
6	60			
7	50			
8	40			
9	30			
10	20			
2	90			
13	6			
3	80			
4	79			
12	7			
14	5			
15	3			

Крім встановлення температур гомогенізації, треба визначити температури гетерогенізації сумішей. Для цього до термостату, нагрітого до максимальної температури, доливають невеликими порціями дистильовану воду, попередньо зменшивши температуру гомогенізації на 0,2-0,5 градуса (накручують контактний термометр на два-три оберти проти годинникової стрілки). **Температура гетерогенізації не повинна відрізнятися від температури гомогенізації більше, ніж на один градус.** Для зменшення температури термостату на 10 градусів термостат слід виключити з електромережі, відібрати деяку кількість води стаканом на 500 мл, додати снігу та включити термостат.

Охолоджуючи рідину, відмічають температуру, за якої знову з'являється помутніння. Повторюють дослід з тією ж сумішшю декілька разів і знаходять середнє значення температури. Те ж саме проробляють з іншими сумішами. Визначені таким шляхом температури будуть температурами, за

яких обидва компоненти розчиняться один в одному в тих пропорціях, в яких вони містяться у пробірці, взятій для досліду.

В тих пробірках, в яких був однофазний розчин, дослід починають з охолодження. Ознакою гетерогенності вважають виділення кристаликів фенолу чи льоду (або помутніння розчину). У випадку малих та великих концентрацій фенолу визначення ведуть з допомогою охолоджувальної суміші (суміші солі зі снігом).

Результати кожного досліду записують у табл. 8.2. Потім експериментальні дані обробляють графічно.

На вісь абсцис наносять склад, а на вісь ординат – температуру (середню), яка відповідає рівновазі відповідних фаз.

Таким чином одержують діаграму стану температура – склад для системи вода – фенол.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Гетерогенні системи. Поняття фази, компонента, ступеня вільності.
2. Правило фаз Гіббса та його виведення.
3. Фазові переходи першого та другого роду.
4. Виведення рівняння Клапейрона–Клаузіуса.
5. Правила Трутона та Гільдербранда.
6. Рівняння Еренфеста.
7. Фазові рівноваги. Однокомпонентні системи.
8. Діаграма стану карбон діоксиду.
9. Діаграма стану води.
10. Діаграма стану сірки.
11. Діаграма стану фосфору.
12. Діаграма стану бензофенону.
13. Енантіотропні і монотропні фазові переходи.
14. Фазові рівноваги. Двокомпонентні системи.
15. Об'ємна діаграма двокомпонентної системи (тиск-температура-склад).
16. Термічний аналіз. Трикутник Тамана.
17. Двокомпонентні системи. Правило важеля.
18. Двокомпонентні конденсовані системи. Класифікація за Розебумом.
19. Двокомпонентні конденсовані системи. I, II і III тип за Розебумом.
20. Двокомпонентні конденсовані системи. IV тип за

Розебумом.

21. Двокомпонентні конденсовані системи. V тип за Розебумом.
22. Евтектична та перитектична рівноваги.
23. Системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах. Правила Гіббса-Розебума.
24. Тверді розчини. Класифікація.
25. Дальтоніди і бертоліди.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9

Дослідження рівноваги рідина – рідина у трикомпонентній системі з однією областю розшарування

Мета роботи: Дослідити взаємну розчинність трьох рідин, визначити склад спряжених розчинів і положення критичної точки.

Прилади і реактиви: конічні колби на 50–100 мл, бюретки з кранами; ацетон, етанол, метанол, етанова кислота (компонент *C*); бензен, толуен, ксилен, хлороформ, тетрахлорметан (компонент *B*); дистильована вода (компонент *A*).

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Дослід 1. Визначення взаємної розчинності трьох рідин

Взаємну розчинність трьох рідин визначають шляхом додавання до бінарних сумішей різного складу з необмеженою розчинністю двох компонентів третього компонента до помутніння розчину. Поява помутніння вказує на появу іншої рідкої фази. Проводять дві серії дослідів: додають до суміші з *B* і *C* компонентів воду – компонент *A* і до суміші із *A* і *C* компонентів – компонент *B*. Вихідні компоненти (*A*, *B*, *C*) вибирають з перелічених у табл. 9.1 розчинників.

Таблиця 9.1.

Розчинники, рекомендовані для дослідження трикомпонентних систем з однією областю розшарування

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
вода	бензен, толуен, хлороформ, тетрахлорметан	ацетон, метанол, етанол, оцтова кислота

У кожній серії дослідів вихідні бінарні суміші готують у таких об'ємних співвідношеннях: 1 : 9; 2 : 8; 3 : 7; 4 : 6; 5:5; 6:4; 7 : 3, 8 : 2, 9 : 1.

Таблиця 9.2.

Результати титрування бінарних сумішей третім компонентом

A – H_2O ; B – _____; C – _____; $T = \dots\dots$ $K, P = \dots\dots$ мм рт. ст.

Титрування бінарних сумішей А і С компонентом В

B		C		A		$B+C+A$	Масова частка, %		
мл	г	мл	г	мл	г	г	B	C	A
1		9							
2		8							
3		7							
4		6							
5		5							
6		4							
7		3							
8		2							
9		1							

Титрування бінарних сумішей А і С компонентом В

A		C		B		$A+C+B$	Масова частка, %		
мл	г	мл	г	мл	г	г	A	C	B
1		9							
2		8							
3		7							
4		6							
5		5							
6		4							
7		3							
8		2							
9		1							

Загальний об'єм кожної бінарної суміші дорівнює 10 мл. Необхідний об'єм кожної нової рідини відбирають із бюреток об'ємом 25 чи 50 мл із пришліфованим краном. Об'єм третього компонента також відбирають за допомогою бюретки. Результати записують у табл. 9.2.

Об'єм перераховують у масові одиниці ($m_i = \rho_i V_i$, густину відповідного компонента взяти із довідника), визначають масу

суміші в момент розшарування і масові частки компонентів A , B , C в кожній рівноважній суміші.

За експериментальними даними будують трикутну діаграму взаємної розчинності трьох рідин. Вона виглядає так, як рис. 9.1.

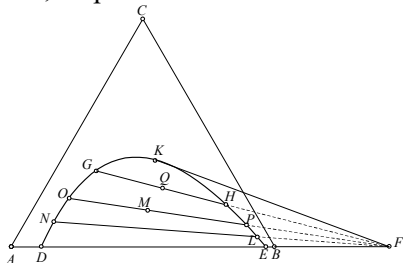


Рис. 9.1. Діаграма розчинності трикомпонентної системи з однією областю розшарування.

Ілюстрація для визначення складу спряжених розчинів та критичної точки.

Дослід 2. Визначення складу спряжених розчинів

Готують по 20 мл гетерогенної суміші двох складів за вказівкою викладача і визначають їх масу. Склади сумішей вибирають такими, щоб вони відповідали фігуративним точкам діаграми, які лежать у середній частині гетерогенної області.

Кожну суміш добре перемішують протягом 15 хв і ділять на два шари з допомогою ділильної лійки. Після розділення кожен шар зливають у попередньо зважені на технічних терезах сухі колби з корками і визначають масу кожного шару, а потім обчислюють відношення мас X , яке відповідає відношенню відрізків на прямій (наприклад OP), яка з'єднує точку всередині діаграми (M) з точками на лінії розшарування (O і P):

$$X = m^O \text{ (точка } O) / m^P \text{ (точка } P) = MP / OM, \quad (9.1)$$

де m^O та m^P – маси спряжених розчинів, що відповідають складам точок O і P відповідно; MP і OM – довжини відрізків, які обернено пропорційні масам спряжених розчинів згідно з правилом важеля.

Для визначення складу спряжених розчинів (див. рис. 9.1) лінійку з поділками поміщають на діаграму розчинності трьох рідин так, щоб вони проходили через фігуративну точку, яка відповідає складу вихідної суміші (наприклад, точку M). Потім лінійку повертають навколо цієї точки до тих пір, поки не підбереться таке відношення відрізків прямої (проведеної через цю точку до перетину з лінією, що обмежує область

розшарування), що відповідає правилу важеля, а саме X згідно з формулою (9.1).

Фігуративні точки O і P на кривій розшарування характеризують склади спряжених розчинів у гетерогенній системі, склад якої на діаграмі розчинності зображають точкою M . Аналогічно визначають склади спряжених розчинів (точки G і H) і для системи, склад якої відображений на діаграмі фігуративною точкою Q .

Для визначення координати критичної точки K відрізки OP і GH продовжують до перетину з продовженням лінії AB (точки F) і з точки F проводять дотичну до кривої, яка обмежує гетерогенну область.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Гетерогенні системи. Поняття фази, компонента, ступеня вільності.
2. Правило фаз Гіббса та його виведення.
3. Фазові переходи першого та другого роду.
4. Рівняння Клапейрона–Клаузіуса.
5. Правила Труттона та Гільдербранда.
6. Рівняння Еренфеста.
7. Фазові рівноваги. Однокомпонентні системи.
8. Діаграма стану карбон діоксиду.
9. Діаграма стану води.
10. Діаграма стану сірки.
11. Діаграма стану фосфору.
12. Діаграма стану бензофенону.
13. Енантіотропні і монотропні фазові переходи.
14. Трикомпонентні системи. Графічне зображення складу.
15. Трикомпонентні системи. Методи Гіббса та Розебума.
16. Трикомпонентні системи. Прямокутні діаграми.
17. Діаграми стану трикомпонентних систем.
18. Об'ємна діаграма температура-склад для найпростішої трикомпонентної системи.
19. Трикомпонентні системи. Ізотермічні перерізи найпростішої системи.
20. Трикомпонентні системи. Проекція об'ємної діаграми спільно з ізотермічним перерізом.

21. Діаграми розчинності в воді двох солей з однойменним йоном.
22. Зобразіть тип діаграми взаємної розчинності трьох рідин системи, у якій компоненти змішуються один з одним у всіх співвідношеннях. Наведіть приклади.
23. Зобразіть тип діаграми взаємної розчинності трьох рідин системи, в якій спостерігається одна область розшарування на дві фази у деякій області концентрацій. Наведіть приклади.
24. Зобразіть тип діаграми взаємної розчинності трьох рідин системи, в якій два компоненти обмежено розчинні один в одному, а інші дві пари компонентів мають необмежену розчинність. Наведіть приклади.
25. Зобразіть тип діаграми взаємної розчинності трьох рідин системи, у якій два компоненти необмежено розчинні один в одному, а інші дві пари компонентів мають обмежену розчинність. Наведіть приклади.
26. Зобразіть тип діаграми взаємної розчинності трьох рідин системи, коли всі три компоненти взаємно нерозчинні. Наведіть приклади.
27. Правило Тарасенкова.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Каданер Л. І. Фізична і колоїдна хімія. Практикум. К.: Вища шк., 1977.
2. Ковальчук Є. П., Решетняк О. В. Фізична хімія. Львів: ВЦ ЛНУ ім. Івана Франка, 2007.
3. Лебедь В. І. Фізична хімія. Харків: Фоліо, 2007.
4. Янчук О. М., Марчук О. В. Лабораторний практикум із фізичної хімії. Луцьк: РВВ «Вежа», 2004.
5. Янчук О. М., Марчук О. В. Фізична хімія. Методичні рекомендації до лабораторного практикуму. Залікові модулі І, ІІ. Луцьк: ПП Іванюк В.П., 2013.
6. Янчук О. М. Фізична хімія. Методичні рекомендації до лабораторного практикуму для студентів ІІ курсу спеціальностей 102 – Хімія та 014 – Освіта (хімія) / Олександр Миколайович Янчук: Східноєвроп. нац. ун-т ім. Лесі Українки – Луцьк: ПП Іванюк В. П., 2018.
7. Яцимирський В. К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський. – К.: Перун, 2007.

Навчально-методичне видання

Янчук Олександр Миколайович
Марчук Олег Васильович

**ФІЗИЧНА ХІМІЯ. МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО
ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ**

**ДЛЯ СТУДЕНТІВ ІІ КУРСУ ФАКУЛЬТЕТУ ХІМІЇ, ЕКОЛОГІЇ
ТА ФАРМАЦІЇ**

**Друкується в авторській
редакції**

Верстка О. М. Янчука

Підписано до друку 16.12.2023. Формат 60x84 1/16
Ум. друк. арк. 1,64. Зам. № xxx. Тираж 50
Папір офсетний. Гарнітура Times. Друк офсетний

Друк ПП Іванюк В. П. 43021, м. Луцьк, вул.. Винниченка, 63
Свідоцтво Держкомінформу
ВЛН№ 31 від 04.02.2004 р.