

ПРАКТИКУМ З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

для студентів хімічного факультету

Частина I

1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ	3
1.1. Визначення теплоти нейтралізації калориметричним методом	4
2. ФІЗИЧНА ХІМІЯ ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ	13
2.1. Визначення тиску насиченої пари легкої рідини динамічним методом	14
3. ХІМІЧНА РІВНОВАГА	23
3.1. Дослідження хімічної рівноваги в реакції термічного розкладу карбонату кальцію	24
4. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ	32
4.1. Дослідження рівноваги рідина – рідина в двокомпонентній системі з обмеженою розчинністю рідин	33
4.2. Вивчення рівноваги рідина – пара в двокомпонентних системах з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані	40
4.3. Вивчення кристалізації бінарних сумішей	48
4.4. Дослідження рівноваги рідина – рідина в трикомпонентній системі з однією областю розшарування	59

5. ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ	66
5.1. Визначення коефіцієнта розподілу оцтової кислоти між водною та органічною фазами	67
6. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	73
6.1. Визначення ступеня та константи дисоціації слабкого електроліту методом вимірювання електропровідності розчинів	74
6.2. Визначення розчинності та добутку розчинності важкорозчинної солі методом вимірювання електропровідності	83
6.3. Визначення чисел переносу іонів у розчинах електролітів	85

1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Предмет термодинаміки. Система та її стани. Параметри та функції стану системи. Рівняння стану для однокомпонентної системи.

Внутрішня енергія. Закон збереження енергії для ізольованої системи. Перше начало термодинаміки. Теплота та робота для різних процесів. Ізохорний процес. Ізобарний процес, ентальпія. Теплоємність при сталому об'ємі (C_V) та при сталому тиску (C_p).

Термохімія. Тепловий ефект хімічної реакції. Закон Гесса. Теплоти утворення та горіння речовин, наслідки із закону Гесса. Стандартні ентальпії. Залежність теплових ефектів хімічної реакції від температури, формула Кірхгофа.

Ізотермічний процес розширення-стиснення для ідеального газу. Адіабатичний процес, рівняння адіабати, робота та зміна внутрішньої енергії в адіабатичному процесі.

Теплові машини. Цикл Карно. Інтенсивні та екстенсивні величини. Ентропія. Обчислення зміни ентропії в різних процесах. Ентропія змішування. Зміна ентропії в ізохорному та ізобарному процесах. Постулат Планка. Обчислення абсолютних ентропій. Фізичний зміст ентропії, ентропія як міра молекулярного хаосу.

Функції стану. Вільна енергія: енергія Гельмгольца та енергія Гіббса. Рівняння Гіббса – Гельмгольца. Співвідношення Максвелла. Методи обчислення та фізичний зміст вільної енергії.

Оборотні (рівноважні) та необоротні (нерівноважні, спонтанні) процеси. Умови рівноваги. Напрямок процесів. Критерії самочинного перебігу спонтанних процесів. Друге начало термодинаміки. Філософські аспекти другого начала термодинаміки.

Лабораторна робота № 1.1
Визначення теплоти нейтралізації калориметричним
методом

Мета роботи. Визначити теплоту реакції нейтралізації соляної кислоти лугом методом калориметрії.

Методика проведення експерименту

Калориметрія є зручним і надійним методом визначення теплових ефектів реакції. В лабораторній роботі реалізовано варіант методики *адіабатичної* калориметрії. Це означає, що в ході експерименту створюються умови, при яких відсутній теплообмін калориметра із навколишнім середовищем. В цьому разі все тепло, що виділяється або поглинається в ході калориметричного експерименту витрачається виключно на зміну температури калориметричної системи. Якщо виміряти зміну температури Δt впродовж досліду і знати теплоємність C_k калориметричної системи, можна розрахувати тепловий ефект досліджуваного процесу:

$$Q = C_k \Delta t \quad (1.1)$$

Якби експеримент проводився в ідеально адіабатичних умовах, температурна крива (зміна температури калориметра в часі) мала б вигляд, зображений на рис.1.1. З рисунку зрозуміло, як дослід поділяється на три періоди: попередній (ділянка AB), основний (BC) та заключний (CD). На попередньому і заключному етапах не спостерігається дрейфу температурної кривої. Різниця температур визначається за графіком: $\Delta t = t_{\text{fin}} - t_{\text{st}}$.

Іноді неможливо повністю позбавитись теплообміну з навколишнім середовищем, тоді температурна крива може мати вигляд, зображений на рис.1.1б. На початковому і заключному етапах спостерігається дрейф температурної кривої, викликаний теплообміном між калориметром і навколишнім середовищем, що

виникає із-за різниці температур між ними завдяки неповній теплоізоляції калориметра. Мінімізувати теплообмін можна, дотримуючись, щоб температура повітря в робочій кімнаті відрізнялась від температури калориметра не більше ніж на 1–2 °С. Якщо ж теплообміну не уникнути, слід вводити поправки на дрейф температури. Найпростішим чином це можна зробити графічним методом, схема якого наведена на рис.1.1б. Відрізок між температурами початку t_{st} та кінця t_{fin} основного етапу досліду ділимо пополам прямою КР. Вона перетинає ділянку ВС в точці S, що відповідає приблизній середині і за часом і за температурою основного етапу досліду. Через точку S проводимо вертикальну пряму, продовжуємо відрізки АВ та CD до перетину з цією прямою, точки перетину позначимо Е та F відповідно. Відрізок EF і дасть точну величину інтервалу Δt .

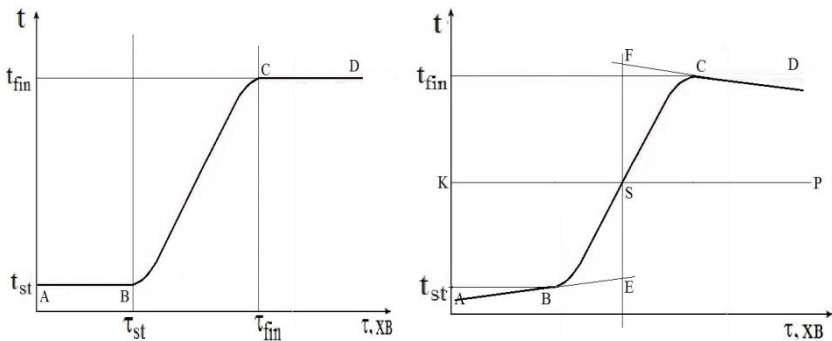


Рис.1.1. Хід температурної кривої калориметра:

а) за відсутності
теплообміну із

навколишнім середовищем;

б) за умови, що теплообміну
уникнути не вдалося.

Практично в лабораторній роботі введення поправок вдається уникати, оскільки працюють з досить великим об'ємом рідини, що

на початку досліду має температуру приміщення, в якому проводиться дослід. Принципову схему калориметричної установки зображено на рис.1.2. Калориметр являє собою посудину Дьюара (1), поміщену в ізолюючу систему. Ізолююча система являє собою повітряну оболонку, що утворюється між стінками дьюару та іншої посудини, накритої теплоізолюючою кришкою (2). Через отвори кришки в дьюар вставлено воронку (3), мішалку (4), нагрівач (5) та термометр Бекмана (6).

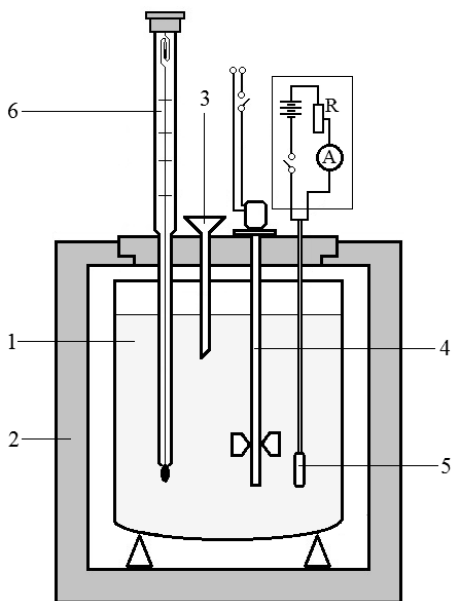


Рис.1.2. Принципова схема калориметра:
 1 – посудина Дьюара;
 2 – додаткова теплоізолююча посудина;
 3 – воронка;
 4 – мішалка;
 5 – нагрівач;
 6 – термометр Бекмана.

Останній, на відміну від звичайних термометрів, має два резервуари ртуті: нижній, який поміщають у досліджуване середовище, і верхній, запасний. Резервуари з'єднані між собою довгим тонким капіляром. Наявність двох резервуарів дозволяє змінювати кількість ртуті в нижньому резервуарі та налаштувати прилад на вимірювання в різних інтервалах температур. При цьому використовується термометр Бекмана для вимірювань не

істинних значень температури, а змін температури в ході досліду, причому з великою точністю. Довга шкала термометра розрахована на 5–6°C, ціна поділки становить 0,01°C, отже визначати зміни температури можна з великою точністю.

Нагрівач вводиться для визначення теплоємності калориметричної системи C_K , яку називають ще **сталю калориметру**. Її вимірюють в окремих *калібрувальних дослідах*. Теплоємність калориметра в калібрувальних дослідах повинна бути такою ж, як в основному досліді, тож заповнення калориметру повинно бути однаковим в калібрувальних і в основних дослідах. Для визначення сталої калориметра треба мати який-небудь добре відтворюваний процес виділення точно розрахованої кількості теплоти, $Q_{\text{калібр}}$. В якості такої теплоти можна використовувати теплоту, що виділяється при проходженні струму через спіраль нагрівача, розміщену в калориметрі. Кількість цієї теплоти розраховують за законом Джоуля–Ленца:

$$Q_{\text{калібр}} = IU\tau, \quad (1.2)$$

де I – сила струму, А; U – напруга джерела струму, В; τ – час проходження струму, с. Теплота $Q_{\text{калібр}}$ при цьому розраховується в Дж.

Вимірявши зміну температури Δt_K всередині калориметру, викликане виділенням теплоти $Q_{\text{калібр}}$ на нагрівачі, сталу калориметра знаходять за рівнянням:

$$C_K = \frac{Q_{\text{калібр}}}{\Delta t_K} = \frac{IU\tau}{\Delta t_K}. \quad (1.3)$$

Теоретичні відомості

Теплота нейтралізації – кількість теплоти, що виділяється при нейтралізації 1 моль-еквіваленту сильної кислоти 1 моль-еквівалентом сильної основи. Сильні кислоти та основи в водних

розчинах повністю дисоційовані, тож рівняння реакції можна записати в йонному вигляді:



Природно, що тепловий ефект процесу практично не залежить від природи аніону кислоти та катіону основи і становить ~ -57 кДж·моль⁻¹ при 20°C для сильно розведених розчинів.

При розрахунку результатів калориметричних досліджень реакції нейтралізації слід враховувати, що сумарний тепловий ефект реакції нейтралізації складається з теплових ефектів власне нейтралізації, а також теплових ефектів розведення луку і кислоти:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{розвед.луг}} + \Delta H_{\text{розвед.кисл}}. \quad (1.4)$$

Теплові ефекти розведення сильних лугів і кислот пов'язані із гідратацією їхніх іонів і залежать від концентрації вихідних і кінцевих розчинів електролітів. Під час обрахунку результатів дослідів ці теплові ефекти повинні бути враховані. Для того, щоб спростити обрахунки, в роботі користуються концентрованими (3–4 н) розчинами соляної кислоти та розведеними (0,1–0,2 н) розчинами луку. Луг беруть у надлишку. В такому разі теплотою $\Delta H_{\text{розвед.луг}}$ можна знехтувати та експериментально визначати лише $\Delta H_{\text{розвед.кисл}}$.

Послідовність виконання роботи

1. Попередній етап калориметричного досліджу. Відміряти за допомогою мірної колби 500 мл 0,15 н розчину гідроксиду натрію кімнатної температури. Залити його в дьюар через воронку в кришці. Включити мішалку і через 2–3 хвилини почати вимірювання температури термометром Бекмана. Покази записувати в таблицю 1.1 через кожну хвилину, вимірюючи час за допомогою секундоміра. За умови, що не спостерігається

відчутного дрейфа температури через 8–10 хвилин можна розпочинати основний етап.

2. Розпочатий щохвилинний запис показів температури слід вести неперервно впродовж всіх етапів калориметричного дослідження, включаючи калібрування.

3. Основний етап. Відміряти за допомогою мірного циліндру 10 – 25 мл 3н розчину соляної кислоти кімнатної температури, внести цю пробу у посудину Дьюара через воронку в кришці. Почнеться реакція нейтралізації. Результати щохвилинних вимірювань температури продовжуємо записувати в протокол.

3. Заключний етап. Після того, як температура перестане сильно мінятись, продовжувати запис показів термометру Бекмана ще впродовж 3–5 хвилин.

4. Калібрування калориметру. Для проведення калібрування, не виливаючи вмісту дьюару, включити нагрівач (його опір підібрано заздалегідь таким чином, щоб досягалися потрібні для дослідження швидкості нагріву). Нагрівання проводити рівно 180 с (3 хв.). Продовжувати зняття показів термометру Бекмана щохвилини. Через 3 хв. вимкнути нагрівач. Після вимкнення нагрівача впродовж ще 10 хвилин записувати покази термометра для перевірки дрейфу температури. Описану процедуру повторити тричі. Щоразу записувати також силу струму та напругу на нагрівачі.

5. Попередній етап другого дослідження. Вилити вміст дьюару і вимити його. Відміряти за допомогою мірної колби 500 мл дистильованої води кімнатної температури. Ввімкнути мішалку і провести впродовж 6–8 хвилин запис дрейфу температури.

6. Основний етап (вимірювання теплоти розведення). Відміряти за допомогою мірного циліндру таку саму кількість 3н розчину соляної кислоти, що брали для основного етапу дослідження. Залити її в калориметр через воронку в кришці. Кожну хвилину записувати в

протокол результати вимірювання температури в процесі розведення (гідратації) кислоти. Припинити вимірювання, коли впродовж 5 хвилин не буде спостерігатись значного дрейфу температури.

Обробка результатів

1. Результати вимірювань температури нанести на графік в координатах температура за Бекманом (°C) – час (хв.). Знайти стрибки температури Δt_1 , Δt_2 та Δt_k що супроводжували етапи нейтралізації, розведення кислоти, а також етапи калібрування калориметру, відповідно.

2. Провести обрахунки сталої калориметру за рівнянням (1.3). Знайти середнє значення сталої калориметру \bar{C}_k , а також середньоарифметичну похибку вимірювання $\overline{\Delta C_k}$ ($\overline{\Delta C_k} = \frac{|C_1 - \bar{C}_k| + |C_2 - \bar{C}_k| + |C_3 - \bar{C}_k|}{3}$).

3. Визначити сумарний тепловий ефект ΔH_Σ процесу нейтралізації і розведення за рівнянням:

$$\Delta H_\Sigma = -\frac{\bar{C}_k \cdot \Delta t_1 \cdot 1000}{N \cdot V}, \quad (1.5)$$

де N – нормальність соляної кислоти в моль·л⁻¹, V – кількість мл кислоти, що брали для дослідів, Δt_1 – зміна температури в досліді з нейтралізації кислоти.

4. Визначити тепловий ефект процесу розведення кислоти за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{розвед}} = -\frac{\bar{C}_k \cdot \Delta t_2 \cdot 1000}{N \cdot V}, \quad (1.6)$$

де Δt_2 – зміна температури в досліді з розведення кислоти.

5. Визначити теплоту нейтралізації соляної кислоти лугом:

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = \Delta H_\Sigma - \Delta H_{\text{розвед}} \quad (1.7)$$

Оцінити відносну похибку знайденої величини за формулою:

$$\frac{\Delta(\Delta H_{\text{нейтр}})}{\Delta H_{\text{нейтр}}} = \frac{\overline{\Delta C_k}}{C_k} + \frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t_1} + \frac{\Delta V}{V} \quad (1.8)$$

де $\Delta(\Delta t)$ – точність вимірювання температури, дорівнює ціні поділки термометру Бекмана, ΔV – точність вимірювання об'єму, дорівнює ціні поділки циліндру.

Отримані результати порівняти з довідниковими даними.

Таблиця 1.1

Результати калориметричних дослідів

	Час, хв	Хід зміни температур и	Час, хв	Хід зміни температур и
Дослід з ней- тралізації НСІ	1		...	
	2		...	
	...			
Калібру- вання приладу	
	
Дослід з розведення НСІ	1		...	
	

Література

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.:Высшая школа, 1988. –496 с. // §§ П.5. Стор.69–72
2. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с. // Розд. 1.3, стор.15–20.
3. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Гл. VI. Стор. 125–130.

4. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін.. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор.46–48.

Контрольні питання

1. В чому полягає принцип вимірювання теплових ефектів в адіабатичному калориметрі?
2. Яких умов бажано дотримуватись для уникнення теплообміну з оточенням?
3. Як визначають сталу калориметра?
4. Поясніть, що таке термометр Бекмана.
5. Чи залежить, і якщо так, то яким чином, тепловий ефект реакції нейтралізації від концентрації розчинів кислот і лугів?

2. ФІЗИЧНА ХІМІЯ ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Діаграми стану однокомпонентних систем в $p-T$, $p-V$ та $p-V-T$ координатах.

Термодинаміка фазових переходів. Рівняння Клапейрона та Клапейрона–Клаузіуса. Залежність тиску насиченої пари від зовнішнього тиску, створеного інертним газом.

Реальні гази. Рівняння стану Ван-дер-Ваальса. Рівняння стану з віріальними коефіцієнтами.

Визначення термодинамічних функцій реальних газів з використанням рівняння Ван-дер-Ваальса. Рівняння Ван-дер-Ваальса у приведених координатах.

Коефіцієнти ізотермічного стиснення, термічного розширення та зростання тиску. Калоричні коефіцієнти. Леткість реальних газів та методи її обчислення.

Фізична хімія конденсованого стану однокомпонентних систем.
Зв'язок між C_p та C_v в загальному вигляді. Правило Дюлонга–Пті.

Лабораторна робота № 2.1

Визначення тиску насиченої пари леткої рідини динамічним методом

Мета роботи. Визначити залежність тиску насиченої пари рідини від температури та знайти величину мольної ентальпії випаровування.

Теоретичні відомості

Молекули рідини, які знаходяться на її поверхні, внаслідок теплового руху можуть переходити в газову фазу, тобто *випаровуватися*. Частина цих молекул згодом знову *конденсується*, інша ж частина залишається в газоподібному стані і утворює пару. Якщо система є закритою, то швидкості процесів *випаровування* та *конденсації* через деякий час стають рівними, і між рідкою і газоподібною фазами встановлюється *динамічна рівновага*. Якщо дві фази α та β знаходяться в стані рівноваги, то їх хімічні потенціали мають бути однаковими:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}. \quad (2.1)$$

При зміні зовнішніх параметрів (як правило T і p) на нескінченно малу величину, виникають зміни хімічних потенціалів $d\mu_{\alpha}$ і $d\mu_{\beta}$. Для збереження рівноваги між фазами ці зміни також повинні бути однаковими:

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}. \quad (2.2)$$

Враховуючи залежність зміни хімічних потенціалів від тиску та температури: $d\mu_{\alpha} = -S_{\alpha} dT + V_{\alpha} dp$ та $d\mu_{\beta} = -S_{\beta} dT + V_{\beta} dp$, рівняння (2.2) матиме вигляд:

$$-S_{\alpha} dT + V_{\alpha} dp = -S_{\beta} dT + V_{\beta} dp, \quad (2.3)$$

де S_α , S_β та V_α , V_β – значення мольної (або питомої) ентропії та мольного (питомого) об'єму фаз α та β , відповідно.

При спрощенні рівняння (3) будемо мати:

$$\frac{d p}{d T} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}}, \quad (2.4)$$

де $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ і $\Delta V_{\text{ф.п.}}$ – зміна ентропії та об'єму при фазовому переході. Рівняння (2.4) відоме як **рівняння Клапейрона** і показує, як взаємопов'язані тиск в системі (p) і температура фазового переходу (T).

Для оборотних ізотермічних фазових переходів зміна ентропії пов'язана з *ентальпією фазового переходу* ($\Delta H_{\text{ф.п.}}$) як $\Delta S_{\text{ф.п.}} = \Delta H_{\text{ф.п.}}/T$, і рівняння (2.4) можна записати:

$$\frac{d p}{d T} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V_{\text{ф.п.}}}. \quad (2.5)$$

Для процесів за участю газоподібної фази (випаровування, сублімація) у наближенні, що пара має властивості ідеального газу, можна записати $\Delta V_{\text{ф.п.}} \approx V_{\text{парі}} \approx RT/p_{\text{нас.}}$. Тоді рівняння (2.5) перетворюється на більш простий вираз:

$$\frac{d p_{\text{нас.}}}{p_{\text{нас.}} d T} = \frac{d \ln p_{\text{нас.}}}{d T} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R T^2}. \quad (2.6)$$

Інтегрування рівняння (2.6) у наближенні, що $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ не залежить від температури дає рівняння:

$$\ln p_{\text{нас.}} = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \frac{1}{T} + \text{const}, \quad (2.7)$$

яке вказує, що між $\ln p_{\text{нас.}}$ та $1/T$ існує лінійна залежність, тангенс нахилу для якої дорівнює $-\Delta H_{\text{ф.п.}}/R$.

Інтегрування рівняння (2.6) у межах від p_1 до p_2 і від T_1 до T_2 дає рівняння:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}. \quad (2.8)$$

З рівняння (2.8) можна оцінити $\Delta H_{\text{ф.п.}}$, використовуючи лише дві пари значень $p_{\text{нас.}}$ і T .

Рівняння (2.6) описує фазові переходи за участю газової фази і називається **рівнянням Клапейрона-Клаузіуса**. Рівняння (2.6) показує, що за певної сталої температури рівноважний стан в системах рідина–пара або тверде тіло–пара характеризується певним значенням тиску насиченої пари ($p_{\text{нас.}}$) речовини над її конденсованою фазою. Тиск насиченої пари є одним з важливих параметрів рідкої (твердої) сполуки і залежить від її природи і температури. Чим більшою буде температура, тим легше молекули будуть долати енергію міжмолекулярної взаємодії в конденсованій фазі, тим більша кількість їх буде переходити у пару, збільшуючи тиск в системі.

При збільшенні температури в системі рідина–пара тиск пари буде зростати до тих пір, поки не зрівняється з зовнішнім тиском і не почнеться кипіння рідини (фазовий перехід, що обумовлений пароутворенням не тільки на поверхні рідини, а й у всьому її об'ємі). Тому, чим меншим є зовнішній тиск, тим за меншої температури буде спостерігатися кипіння рідини.

Тепловим ефектом (див. рівняння (2.5) і (2.6)), що характеризує фазовий перехід в системі рідина–пара є *ентальпія випаровування* ($\Delta H_{\text{вип.}}$). Це кількість теплоти, яку необхідно надати певній кількості речовини (як правило, 1 моль) при сталій температурі і тиску, щоб перевести її з рідкого стану в пару. *Ентальпія випаровування* (табл. 2.1) залежить від природи речовини і визначається енергією міжмолекулярної взаємодії у рідині. З

табл. 2.1 добре видно, що збільшення $\Delta H_{\text{вип.}}$ призводить до зростання температури кипіння речовин (температура за якої тиск пари рідини набуває значення зовнішнього тиску).

Таблиця 2.1

Температури кипіння (н.у.) та ентальпії випаровування деяких речовин*

Речовина	$T_{\text{кип.}}, \text{K}$	$\Delta H_{\text{вип.}},$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta H_{\text{вип.}}/T_{\text{кип.}},$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Водень	20,3	0,9	44
Азот	77,4	6,1	79
Метан	111	8,2	74
Пропан	231,1	16,3	71
Бутан	273	22,4	82
Аміак	239,8	23,4	98
Диетиловий етер	307,7	27,1	88
Ацетон	329,3	31,3	95
Бром	332	31,3	94
Хлористий метилен	313	30,2	96
Хлороформ	334,3	31,3	94
Тетрахлорметан	349,8	32,0	91
Метанол	337,8	37,6	111
Етанол	351,5	42,3	120
Ізопропанол	355,5	45,0	127
Пропанол	370,3	47,0	127
Бутанол	390,6	52,0	133
Вода	373,15	44,0	118

*дані взято з <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Методика проведення експерименту

Вимірювання тиску насиченої пари рідини засновано на її властивості кипіти, коли тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску.

Схему експериментальної установки, за допомогою якої проводять вимірювання наведено на рис.2.1. Реактор 1 із досліджуваною рідиною закритий корком із термометром 2 для вимірювання температури кипіння рідини, нагрівання рідини здійснюється в термостаті 3. Реактор з'єднано з холодильником 4 для конденсації пари під час кипіння, а також за допомогою шліфів і кранів із вакуумною системою та насосом. Вакуумна система включає манометр (5), трьохходовий кран (6), та скрубери (7) і (8). Скрубер (7) запобігає виливанню ртуті з манометру у разі раптової зміни тиску в установці. Скрубер (8) ізолює вакуумний насос від пари рідини, яка утворюється в установці.

З'єднавши триходовим краном систему із вакуумним насосом та ввімкнувши насос, в установці можна створювати потрібний вакуум. З'єднавши вакуумовану систему триходовим краном із атмосферою, можна поступово підвищувати зовнішній тиск в системі.

Манометр в системі є відкритим. Створення вакууму в системі супроводжується підняттям ртуті в одному коліні і її опусканням в іншому відносно нульової позначки. Для вимірювання тиску за допомогою ртутного манометра слід виміряти h_1 і h_2 – абсолютні відхилення (мм) рівнів ртуті в манометрі від нульового значення.

Тиск в системі p розраховують за формулою:

$$p = p_{\text{атм.}} - (h_1 + h_2), \quad (2.9)$$

де $p_{\text{атм.}}$ – атмосферний тиск (мм рт. ст.).

При кипінні рідини її тиск пари $p_{\text{нас.}}$ дорівнює тиску в системі p .

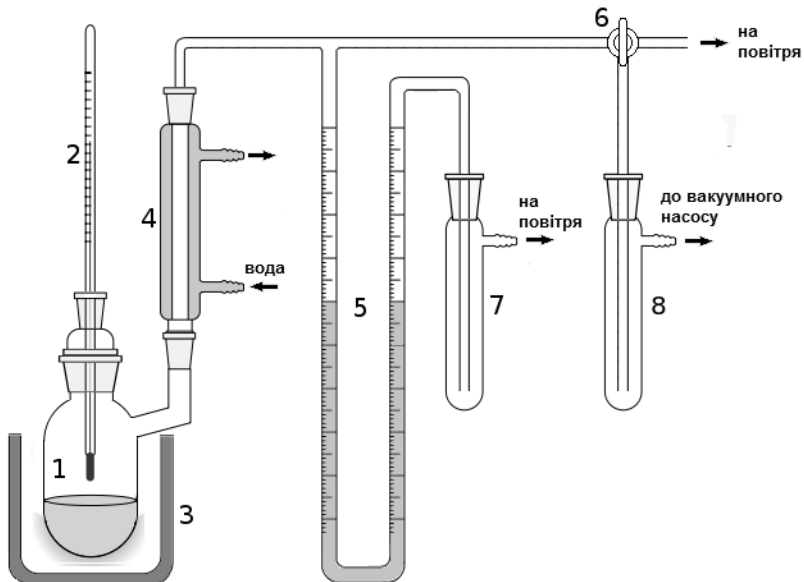


Рис. 2.1. Схема експериментальної установки для визначення тиску насиченої пари рідини динамічним методом.

1 – реактор, 2 – термометр, 3 – термостат, 4 – холодильник, 5 – манометр, 6 – триходовий кран, 7, 8 – скрубери.

Послідовність виконання роботи

1. На робочому столі під наглядом інженера зібрати експериментальну установку, перевірити її герметичність і роботу систем електро- та водоживлення.

2. У реактор залити близько 50 см^3 рідини, що досліджується, та додати декілька гранул неглазурованої порцеляни, щоб полегшити утворення нової фази та запобігти місцевим перегрівам.

3. Реактор з термометром перенести в термостат та за допомогою шліфів і кранів з'єднати з холодильником та вакуумною системою.

4. Систему відкачати за допомогою вакуумного насосу до тиску, що перевищує на 20–30 мм рт. ст. той тиск, при якому досліджувана рідина кипить за кімнатної температури. Увімкнути термостат на нагрівання. Якщо система герметична, кипіння рідини буде спостерігатися за сталої температури. Початок кипіння рідини супроводжується інтенсивним утворенням бульбашок, виділенням пари та її конденсацією в холодильнику. Висока точність вимірювань температури і тиску забезпечується відсутністю перегрівів рідини. Інтенсивність кипіння вважається оптимальною, коли в холодильнику утворюється конденсат зі швидкістю крапля за 2–3 с.

5. Виміряти температуру і тиск, за яких буде спостерігатися кипіння рідини в реакторі. У таблицю даних (табл. 2.2) записати значення температури (з точністю 0,1 °С) і рівнів ртуті у колінах манометра (з точністю 0,5 мм), які вже не змінюються з часом.

6. Друге і наступні вимірювання тиску і температури здійснити після підвищення зовнішнього тиску в установці на 20–25 мм рт. ст. (за $h_1 + h_2$). Для цього за допомогою триходового крану (6) в установку треба запустити повітря. Кран треба повертати повільно і обережно, щоб уникнути різкої зміни тиску (особливо при початкових вимірюваннях) і перенесення ртуті в скруббер (7).

7. Тиск у приладі поступово доводять до атмосферного, роблячи 10–15 проміжних вимірювань тисків і температур. Значення атмосферного тиску визначають за показами барометру в лабораторії і також заносять до протоколу.

Обробка результатів

1. На основі вимірних значень температури (°С) та висоти ртуті в колінах манометра h_1 та h_2 , роблять необхідні розрахунки, заповнюючи колонки табл.2.2.

2. На основі проведених вимірювань будують залежності $p_{\text{нас.}} = f(T)$ та $\ln p_{\text{нас.}} = f(1/T)$.

3. Визначають $\Delta H_{\text{вип.}}$. Згідно з рівнянням (2.7), повинна спостерігатися лінійна залежність в координатах $\ln p_{\text{нас.}} = f(1/T)$. Цю залежність необхідно обробити за методом найменших квадратів (МНК) як лінійну та визначити тангенс кута нахилу, який дорівнює $(-\Delta H_{\text{вип.}}/R)$.

4. Використовуючи значення $\Delta H_{\text{вип.}}$ перевірити адекватність застосування до даної речовини емпіричного правила Трутона:

$$\frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{T_{\text{кип.}}} \approx 88 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

де $T_{\text{кип.}}$ – температура кипіння за нормального атмосферного тиску.

5. Використовуючи рівняння (8), визначити $\Delta H_{\text{вип.}}$ на початковій середній та кінцевій ділянці залежності $p = f(T)$, порівняти ці значення з $\Delta H_{\text{вип.}}$, яка визначена графічним методом, та зробити висновки про можливі зміни $\Delta H_{\text{вип.}}$ від температури.

6. Порівняти визначену $\Delta H_{\text{вип.}}$ з довідниковим значенням та оцінити похибку вимірювань.

Таблиця 2.2

Результати досліджень температурної залежності тиску насиченої пари

№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	$h_1, \text{мм}$	$h_2, \text{мм}$	$p_{\text{нас.}}, \text{мм рт.ст.}$ ($p_{\text{атм.}} = \dots \text{мм рт.ст.}$)	$\ln p_{\text{нас.}}$

Література

1. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с. // Розд. 2.1, стор.41–45.

2. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Гл. VII. Стор. 153–162.

3. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін.. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор.5–8.

Контрольні питання

1. Що таке фаза, компонент?
2. Що таке хімічний потенціал?
3. Чим відрізняються рівняння Клапейрона та Клапейрона–Клаузіуса? Які фазові переходи вони описують?
4. Які припущення зроблені при виведенні рівнянь Клапейрона та Клапейрона–Клаузіуса? Наскільки ці припущення є адекватними?
5. Як визначити температуру кипіння досліджуваної рідини при нормальному атмосферному тиску за залежністю тиску насиченої пари від температури?
6. Як за допомогою ентальпії випаровування розрахувати тиск насиченої пари речовини за довільної температури?

3. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Хімічна рівновага у гомогенних системах. Зміна енергій Гіббса та Гельмгольца протягом хімічного процесу. Рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа. Закон діючих мас. Константа рівноваги хімічної реакції та засоби її виразу (K_p , K_c , K_x). Розрахунки складу рівноважних сумішей для хімічних реакцій. Константа рівноваги в неідеальних системах.

Залежність константи рівноваги від температури, рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції. Інтегрування рівняння ізобари,

розрахунки хімічної рівноваги при різних температурах. Метод Тьомкіна – Шварцмана.

Зміщення хімічної рівноваги під впливом зовнішніх факторів, принцип Ле-Шательє.

Гетерогенні хімічні рівноваги та особливості їх опису.

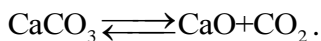
Лабораторна робота № 3.1 **Дослідження хімічної рівноваги в реакції термічного розкладу карбонату кальцію**

Мета роботи. Дослідження хімічної рівноваги гетерогенної реакції і визначення впливу температури на константу рівноваги. Проведення термодинамічних розрахунків за експериментальними та довідниковими даними.

Теоретичні відомості

Термічна дисоціація хімічних сполук широко використовується в різних металургійних процесах. Термічний розклад карбонатів, наприклад, знаходить своє використання у агломераційному, доменному і сталеплавильному процесах.

Розглянемо закономірності термічного розкладу хімічних сполук на прикладі гетерогенної реакції дисоціації карбонату кальцію, який за підвищених температур розкладається за рівнянням



Гетерогенні хімічні рівноваги охоплюють компоненти, що знаходяться у різних фазах. В загальному вигляді константа рівноваги K_p даної реакції буде дорівнювати:

$$K_p = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot \bar{p}_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}}, \quad (3.1)$$

де a_{CaO} і a_{CaCO_3} – активності речовин, що знаходяться в твердій фазі, \bar{p}_{CO_2} – рівноважний тиск газоподібної речовини. Якщо тверді або рідкі фази, що беруть участь у гетерогенній реакції, є чистими індивідуальними хімічними сполуками (тобто, взаємно нерозчинними), то $a_{CaO} = a_{CaCO_3} = 1$, константа рівноваги розкладу карбонату кальцію буде дорівнювати рівноважному тиску CO_2 :

$$K_p = \bar{p}_{CO_2}. \quad (3.2)$$

Константа хімічної рівноваги безпосередньо пов'язана зі зміною вільної енергії Гіббса хімічної реакції в стандартному стані:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (3.3)$$

Для досліджуваної реакції

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \bar{p}_{CO_2}. \quad (3.3a)$$

Зверніть увагу, що при практичних розрахунках за рівняннями (3.3) та (3.3a) в них підставляють тиски газів, виражені в атмосферах.*¹

Залежність константи рівноваги від температури виражається за допомогою рівняння *ізобари хімічної реакції* :

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \quad (3.4)$$

де ΔH° – стандартний тепловий ефект хімічної реакції.

Якщо похідна в лівій частині (3.4) додатна, то K_p з температурою зростає, якщо від'ємна – то падає. Додатна похідна чи від'ємна – залежить від знаку ΔH° в правій частині рівності

¹ В запис відповідних рівнянь, строго кажучи, входять відносні тиски $p^{\text{відн}} = p / p^{\text{станд}}$, а стандартний тиск $p^{\text{станд}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм}$. Отже, щоб не робити громіздких записів із відносними тисками, рівняння записують у наведеному вище вигляді, підставляючи в них тиск, виражений в атмосферах.

(3.4). Якщо $\Delta H^\circ > 0$ (тобто реакція *ендотермічна*), то константа рівноваги такої реакції з температурою зростає, якщо ж реакція *екзотермічна*, $\Delta H^\circ < 0$, то для неї константа рівноваги з температурою зменшується.

Інтегруємо рівняння (3.4), беручи невизначений інтеграл. За умови $\Delta H^\circ = \text{const}$, отримаємо рівняння (3.5):

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{const}, \quad (3.5)$$

Для реакції термічного розкладу карбонату кальцію (3.5) переписеться у вигляді:

$$\ln \bar{p}_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{const}. \quad (3.5a)$$

Таким чином, натуральний логарифм рівноважного тиску CO_2 є лінійною функцією оберненої температури і, знаючи, яким чином змінюється рівноважний тиск CO_2 з температурою, можна знайти ΔH° .

З іншого боку, величина ΔG° хімічної реакції пов'язана з величинами ΔH° та стандартної ентропії ΔS° реакції співвідношенням:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (3.6)$$

Відповідно, для реакції термічного розкладу карбонату кальцію:

$$-RT \ln K_p = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.7)$$

$$\ln K_p = \ln \bar{p}_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Таким чином, константа в інтегральній формі рівняння ізобари хімічної реакції (3.5, 3.5a) буде дорівнювати:

$$\text{const} = \frac{\Delta S^\circ}{R}. \quad (3.8)$$

Методика проведення експерименту

Для дослідження рівноваги реакції термічного розкладу карбонату використовується статичний (манометричний) метод. Суть цього методу полягає у безпосередньому вимірюванні рівноважного парціального тиску CO_2 в замкненій системі. Робота виконується за допомогою пристрою, схема якого наведена на рис.3.1.

Фарфоровий човник 5 з наважкою карбонату кальцію вміщується до реакційної трубки 7, виготовленої з кварцового скла. Реакційна трубка вставлена всередині електричної печі 6, що має ступеневий регулятор нагріву 4. Температура всередині реактора вимірюється за допомогою термопари 8, з'єднаною з потенціометром 9. Холодні паї термопари знаходяться за температури 0°C . Тиск в реакторі вимірюється манометром відкритого типу 1.

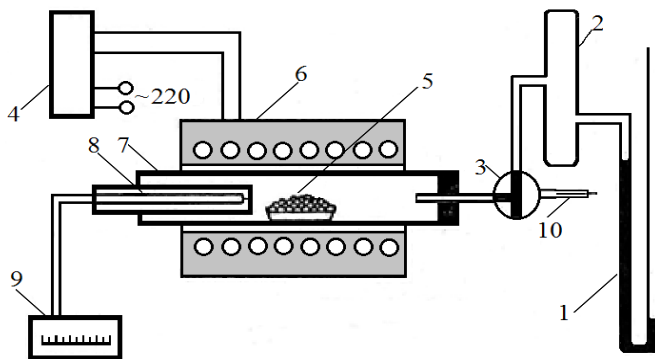


Рис.3.1. Схема пристрою для вивчення рівноваги в реакції розкладу карбонату кальцію:

1 – манометр; 2 – пастка; 3 – кран; 4 – регулятор нагріву; 5 – човник із зразком карбонату кальцію; 6 – електрична піч; 7 – кварцовий реактор; 8 – термопара; 9 – потенціометр; 10 – вихід до насосу.

Послідовність виконання роботи

1. Завантажити кальцій карбонат в човник 5 і помістити всередину реакційної трубки 7.

2. Повільно розігріти піч до 600°C за відкритого реактора для видалення з карбонату вологи і адсорбованих газів. Після цього щільно закрити реактор гумовим корком, через який пропущено термопару. Вакуумування реактора проводити за допомогою форвакуумного насоса. Залишковий тиск у реакторі виміряти за допомогою манометра 1.

3. Вимірювання тиску CO_2 проводити в інтервалі температур $650 - 950^{\circ}\text{C}$. Кожне наступне вимірювання проводити через $10 - 20^{\circ}\text{C}$. Якщо нагрівання печі здійснювати дуже повільно, вимірювання тиску CO_2 можна проводити при безперервному нагріванні. Але через те, що хімічна рівновага при підвищенні температури встановлюється не відразу, результати вимірювань тиску CO_2 будуть дещо заниженими. При зменшенні швидкості нагрівання печі зменшується різниця між тиском CO_2 , що вимірюється, і рівноважним.

4. Величиною, яка безпосередньо визначається на манометрі, є різниця рівнів ртуті $\Delta h = h_1 + h_2$, де $h_1; h_2$ – абсолютні відхилення висоти рівнів ртуті відносно нульової лінії. В цьому випадку залишковий тиск в реакторі відразу після вакуумування за 600°C дорівнюватиме

$$P_0 = P_{\text{баром}} - \Delta h_0, \quad (3.9)$$

де $P_{\text{баром}}$ – атмосферний тиск у лабораторії, Δh_0 – різниця рівнів ртуті відразу після вакуумування. Тиск, що буде вимірюватись при більш високих температурах, дорівнюватиме

$$P_i = P_{\text{баром}} - \Delta h_i. \quad (3.10)$$

Різниця $P_i - P_0$ приблизно відповідає тискові CO_2 :

$$P_i - P_0 = \bar{p}_{CO_2} = \Delta h_0 - \Delta h_i. \quad (3.11)$$

Обробка результатів

1. Результати вимірювань та первинної обробки дослідних даних оформити у вигляді таблиці:

Таблиця 3.1

Результати дослідження парціального тиску CO₂ в залежності від температури

№	Температура		h_1	h_2	Δh	\bar{p}_{CO_2}		$\ln \bar{p}_{CO_2}$	$1/T$, К ⁻¹
	$t, ^\circ\text{C}$	T, K				мм.рт.ст	мм.рт.с		

2. За рівнянням (3.10) обчислити рівноважні парціальні тиски діоксиду вуглецю в одиницях градування приладу (мм рт.ст.), а потім виразити їх у атм (для чого тиск у мм рт.ст. потрібно поділити на 760). Відповідні значення занести до таблиці 3.1.

3. Побудувати залежність $\ln \bar{p}_{CO_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

4. За цією залежністю визначити зміну ентальпії і ентропії системи в результаті перебігу реакції дисоціації карбонату кальцію. Згідно з рівняннями (3.7) та (3.8):

$$\ln K_p = \ln \bar{p}_{CO_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} = \frac{A}{T} + B,$$

де $A = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$, а $B = \frac{\Delta S^\circ}{R}$. Із залежності $\ln \bar{p}_{CO_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ коефіцієнт

A визначають як тангенс кута нахилу прямої, а постійну B – як відрізок, що відсікається цією прямою на осі ординат. Значення газової сталої $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

5. За рівняннями $\Delta G^\circ = -RT \ln \bar{p}_{\text{CO}_2}$ і $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ розраховують експериментальні значення зміни стандартної енергії Гіббса за температури, що задана викладачем.

6. Термодинамічні характеристики реакції термічного розкладу карбонату кальцію (за цієї ж вказаної температури) слід розрахувати також за літературними даними.

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT ; \quad (3.12)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT ; \quad (3.13)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT - T\Delta S_{298}^\circ - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT . \quad (3.14)$$

В усіх цих рівняннях $\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2) + C_p(\text{CaO}) - C_p(\text{CaCO}_3)$. Розрахунок ΔG° проводять за методом Тьомкіна – Шварцмана, який полягає у тому, що задавши ΔC_p у вигляді степеневого ряду:

$$C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_{-2}T^{-2} ,$$

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1T + \Delta a_2T^2 + \Delta a_{-2}T^{-2} , \quad (3.15)$$

для величини ΔG° хімічної реакції отримуємо такий вираз:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T(\Delta a_0M_0 + \Delta a_1M_1 + \Delta a_2M_2 + \Delta a_{-2}M_{-2}) , \quad (3.16)$$

де коефіцієнти $M_0; M_1; M_2; M_{-2}$ залежать лише від температури і є затабульованими для різних температур. Значення цих коефіцієнтів, а також ентальпій утворення, стандартних ентропій та теплоємностей речовин наведено у довіднику [6].

7. Зіставити експериментальні значення термодинамічних характеристик із розрахунковими, проаналізувати отримані результати і зробити висновки по роботі.

Література

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. –496 с. // §§ III.1 – III.7, стор. 110 – 125.
2. Эткинс П. Физическая химия. Ч.1. Равновесная термодинамика. – М.: Мир, 2007. 494 с. // Гл. 9, стор. 380 – 402.
3. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с. // Розд. 6, стор. 100 – 111.
4. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Глава XII. Стор.245 – 251, 261 – 263.
5. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін.. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор. 57 –62.
6. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1974. 200 с.

Контрольні питання

1. Як виражається константа рівноваги реакції через стандартні функції Гіббса реагентів і продуктів?
2. Константа рівноваги і способи її виразу (K_p ; K_c ; K_x).
3. Показати математично, як константа рівноваги залежить від температури. Сформулювати, як температура впливатиме на положення рівноваги екзотермічних і ендотермічних реакцій.
4. Інтегрування рівняння ізобари.
5. Розрахунки хімічної рівноваги за різних температур. Метод Тьомкіна-Шварцмана.

4. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

Правило фаз Гіббса. Умови термодинамічної рівноваги між фазами.

Рівновага рідина – пара у двокомпонентних системах. Тиск насиченої пари над реальними розчинами. Закони Коновалова. Рівняння Дюгема-Маргуліса.

Азеотропні суміші. Діаграми тиск – склад та температура кипіння – склад. Фракційна перегонка. Перегонка рідин, що не змішуються у рідкому стані.

Рівновага рідина – рідина у двокомпонентних системах. Діаграма розчинності рідин, що обмежено змішуються. Критична температура розчинності.

Рівновага рідина – тверде тіло у двокомпонентних системах. Діаграми плавлення двокомпонентних систем. Системи з різною розчинністю в твердому та рідкому станах. Евтектика. Термічний аналіз, криві кристалізації. Діаграми плавлення з утворенням хімічних сполук, що плавляться конгруентно або інконгруентно. Фізико-хімічний аналіз.

Трикомпонентні системи. Методи Гіббса та Розебома визначення складу трикомпонентних систем. Рівновага рідина - рідина в трикомпонентних системах. Діаграми плавлення трикомпонентних систем.

Лабораторна робота № 4.1

Дослідження рівноваги рідина – рідина в двокомпонентній системі з обмеженою розчинністю рідин

Мета роботи. Ознайомитися з принципами фізико-хімічного аналізу рідких сумішей різного складу бінарної системи з

обмеженою взаємною розчинністю рідин та навчитися будувати за експериментальними даними діаграми температура – склад.

Теоретичні відомості

Фізико-хімічний метод аналізу ґрунтується на дослідженні зв'язків між параметрами стану системи (наприклад, складом) і її властивостями. Цей метод зручно застосовувати для аналізу поведінки систем, які складаються з декількох фаз. **Фазою** називають гомогенну частину системи, у всіх точках якої склад і фізико-хімічні характеристики залишаються сталими, і яка відокремлена від інших частин системи межею поділу. При зміні параметрів системи (тиск, температура) будь-яка речовина може переходити з одного агрегатного стану в інший – це **фазові переходи**. Процеси випаровування, плавлення, сублімації – це приклади фазових переходів. Для опису систем з фазовими переходами використовують **діаграми стану**, які характеризують стан системи в залежності від зовнішніх умов. Аналіз діаграм стану дозволяє визначити кількість фаз в системі, межі їх існування, характер взаємодії компонентів. Будь-яка точка на діаграмі стану (**фігуративна** точка) відповідає певному стану системи з визначеними значеннями параметрів стану.

Теоретичною основою фізико-хімічного аналізу є правило фаз Гіббса:

$$f = n - k + 2, \quad (4.1)$$

де f – число **ступенів свободи**, тобто кількість незалежних термодинамічних параметрів системи, які можна одночасно та незалежно змінювати, не змінюючи природи і кількості фаз, що знаходяться в рівновазі, n – кількість компонентів системи, k – кількість фаз. Число 2 у формулі виникає за рахунок дії зовнішніх чинників, які обумовлюють існування певного стану системи (наприклад, тиск і температура). В цьому випадку повну об'ємну

діаграму стану будують в координатах *температура – тиск – склад*. В разі фіксованого значення одного з параметрів (наприклад, тиску) правило фаз Гіббса переписується у вигляді:

$$f = n - k + 1, \quad (4.2)$$

в такому випадку будують діаграму стану в координатах *температура – склад*.

Взаємна обмежена розчинність двох рідин спостерігається в системах із значним відхиленням від ідеальності. Розчинність таких рідин залежить від температури, проте вплив останньої на різні системи неоднаковий. В одних системах взаємна розчинність рідин із зростанням температури збільшується, при цьому в напрямку зростання температури спостерігається звуження гетерогенної області. При досягненні ***верхньої критичної температури розчинення*** склади рівноважних фаз стають однаковими, і крива, що розмежовує гомогенну і гетерогенну області системи, проходить через максимум (Рис. 4.1). До систем з ***верхньою критичною температурою розчинення*** належать системи вода – анілін, вода – фенол, вода – нітробензол. На рис.4.1 наведено діаграму взаємної розчинності води і аніліну за умови $p = \text{const}$. Крива ABC на діаграмі *вода – анілін*, що називається ***кривою розшарування***, розмежовує гомогенну (вище кривої розшарування) і гетерогенну (нижче кривої розшарування) області. Будь-яка фігуративна точка, що знаходиться всередині гетерогенної області відображає стан двохфазної системи з одним ступенем свободи: $f = 2 - 2 + 1 = 1$. Це означає, що незалежно змінювати можна лише одну змінну, наприклад, температуру. Склад же фаз буде змінюватись автоматично, услід за температурою. Склад рівноважних фаз (***спряжених розчинів***) знаходять за правилом з'єднувальної прямої (***ноди***), а їх кількісне співвідношення – за ***правилом важеля***. Наприклад, суміш,

відображена на діаграмі фігуративною точкою a_0 , розширюється на дві рівноважні фази a_1 та a_2 , при цьому

$$\frac{\text{маса розчину складу } a_1}{\text{маса розчину складу } a_2} = \frac{a_0 a_2}{a_0 a_1}.$$

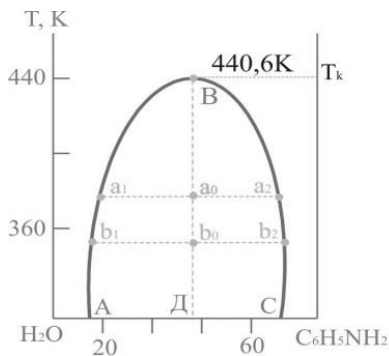


Рис.4.1. Діаграма взаємної розчинності вода – анілін.

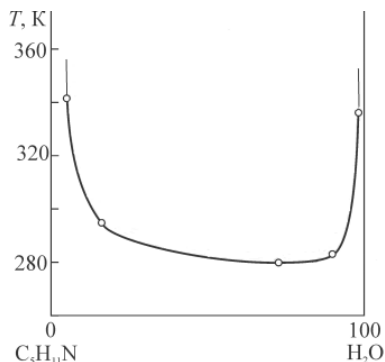


Рис.4.2. Діаграма взаємної розчинності піперидин – вода

Характерна особливість систем, що розширюються, полягає в тому, що зі зміною складу всієї системи при сталій температурі склади окремих рівноважних фаз залишаються без змін, а змінюється лише їх кількісне співвідношення. При зміні температури склади рівноважних фаз будуть іншими (наприклад, фігуративна точка b_0). Положення критичної точки В на діаграмі визначається згідно з правилом Алексєєва: середини нод, що розташовані між точками, які зображують склади рівноважних фаз за різних температур, лежать на одній прямій, спрямованій до критичної точки.

Суміші, в яких взаємна розчинність двох рідин збільшується із зниженням температури, називають системами з **нижньою критичною температурою розчинення**. Прикладом може бути система піперидин – вода (рис. 4.2). Існують також системи з одночасним існуванням **верхньої** та **нижньої критичних**

температур розчинення. Прикладом такої системи може бути система вода – нікотин, діаграму стану якої подано на рис. 4.3.

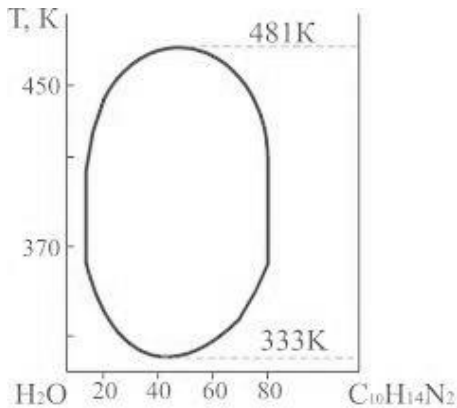


Рис.4.3. Діаграма взаємної розчинності вода – нікотин

Існування верхньої та нижньої критичної температури розчинення пояснюється за допомогою принципу Ле Шательє. Якщо при нагріванні рідкої двофазної системи відбувається поглинання теплоти, то з підвищенням температури розчинність збільшується, і повинна існувати верхня критична температура розчинення. Якщо, навпаки, розчинення супроводжується виділенням теплоти, то це приводить до появи нижньої критичної температури розчинення. Якщо при зміні температури теплота розчинення змінює знак, то це приводить до появи як верхньої, так і нижньої критичної температури розчинення.

Послідовність виконання роботи

Схема установки з дослідження рівноваги рідина – рідина в двокомпонентній системі з обмеженою розчинністю рідин представлена на рис. 4.4.

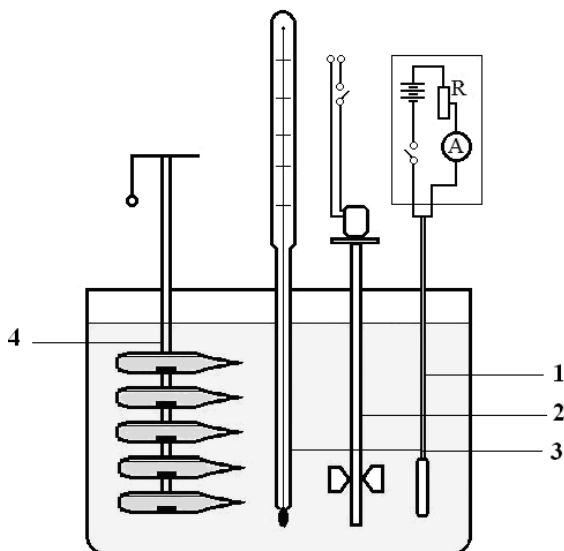


Рис.4.4. Принципова схема установки з дослідження рівноваги рідина – рідина в двокомпонентній системі з обмеженою розчинністю рідин:

1 – нагрівач; 2 – мішалка; 3 – термометр; 4 – тримач ампул з досліджуваними рідинами різного складу.

1. Ряд ампул з відомим складом обох речовин, що досліджуються (фенол і вода), помістити у водяну баню, заповнену на $2/3$ водою.

2. Включити перемішувач (2) та нагрівач (1), які знаходяться у водяній бані, і повільно нагрівати її. Температуру води у водяній бані вимірюють термометром (3). Для перемішування сумішей ампули періодично струшують. Визначають температуру гомогенізації суміші, тобто температуру, за якої каламутна рідина стає прозорою.

3. Після визначення температури гомогенізації суміші в останній ампулі температуру нагрівача вимикають. При постійному перемішуванні воду в стакані повільно охолоджують.

Відмічають температури, за яких суміші в пробірках знову стають гетерогенними. Різниця між температурами гомо- і гетерогенізації не повинна перевищувати 1°C. Середнє з одержаних значень дасть температуру, за якої досліджувані рідини розчиняються одна в одній у тому співвідношенні, в якому вони були взяті.

4. Одержані результати занести у таблицю 4.1.

Таблиця 4.1

Результати дослідження температур фазового перетворення в системі фенол–вода

№ ампули	Склад суміші, % (мас.)		Температура, °С		
	фенол	вода	Гомогенізації	Гетерогенізації	середня

5. За даними таблиці побудувати діаграму розчинності у координатах температура – склад.

Література

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.:Высшая школа, 1988. –496 с. // §§ V.1, V.2, V.9 стор.153 – 159; 175 – 176.

2. Эткинс П. Физическая химия. В 2-х томах. – М.: Мир, 1980. Т.1, 581 с. // Розд. 10.3, стор.319 – 322.

3. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с. // Розд. 5.2.2, стор.93 – 94.

4. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Глава X. Розд.1. Стор.202 – 205; 212 – 214.

5. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В.

Єременко та ін.. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор.26 – 28.

Контрольні питання

1. Пояснити поняття: фаза, компонент, фазові переходи, параметри стану, діаграми стану.
2. Правило фаз Гіббса. Умови термодинамічної рівноваги між фазами.
3. Рівноваги рідина – рідина в двохкомпонентних системах. Проаналізувати діаграми стану рідин, що обмежено змішуються. Критична температура розчинення.
4. Знаходження складу рівноважних фаз та їх кількісного співвідношення на діаграмах стану двох рідин, що обмежено змішуються.

Лабораторна робота № 4.2

Вивчення рівноваги рідина – пара в двокомпонентних системах з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані

Мета роботи. Експериментальне вивчення закону Коновалова. Побудувати рівноважну діаграму температура кипіння – склад суміші (рідина та пари).

Теоретичні відомості

Перегонка сумішей легких рідин є важливим технологічним процесом, для проведення якого слід розуміти, яким чином пов'язані між собою склад рідкої суміші та її температура кипіння, а також склад рідкої суміші та склад пари, що з неї випаровується.

Розглянемо спочатку, як пов'язані між собою склад рідкої суміші та тиск пари над нею. Найпростіше це можна зробити для *ідеальних розчинів*. Дійсно, для ідеальної двокомпонентної суміші

рідин А і В тиск пари p над нею буде складатись з тиску пари А і тиску пари В ($p = p_A + p_B$), які згідно із **законом Рауля** пропорційні їх мольній частці x_i у розчині і становлять:

$$p_A = p_A^0 x_A \quad \text{та} \quad p_B = p_B^0 x_B, \quad (4.3)$$

де p_A^0, p_B^0 – тиски пари чистих компонентів за даної температури.

Графік залежності тиску насиченої пари над ідеальним розчином від його складу буде являти собою пряму лінію (рис.4.5а). У випадку, якщо рідка суміш неідеальна, то тиск пари над нею відхилятиметься від прямої лінії, утворюючи криву, вигнуту догори (так звані *додатні відхилення* від закону Рауля, цей випадок наведено на рис.4.5б) або донизу (*від’ємні відхилення*). Наведені на рис.4.5 графіки відносяться до певної сталої температури.

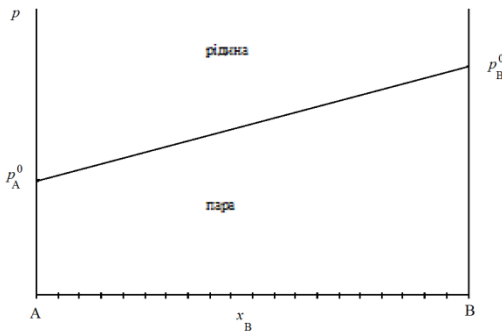


Рис.4.5 а).

Залежність тиску пари над розчином від його складу для ідеального розчину.

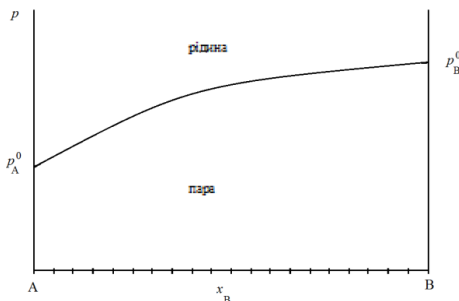


Рис.4.5 б).

Залежність тиску пари над розчином від його складу для неідеального розчину.

Якщо при цій температурі зовнішній тиск над розчином буде більше тиску насиченої пари, то пара конденсуватиметься в рідину, якщо менше – то рідина випаровуватиметься. Якщо зовнішній тиск дорівнює тиску насиченої пари, то рідина перебуває в рівновазі зі своєю парою, що проявляється в тому, що вона кипить (тобто випаровування йде не тільки з поверхні, а по всьому об'єму рідини, внаслідок чого всередині рідини утворюються бульбашки пари).

Склад пари відрізняється від складу рідини, з якої пара утворилась. Із загальних міркувань можна очікувати, що ***пара, порівняно з рідиною, буде збагачена більш легким компонентом*** (можете пересвідчитись в цьому самостійно для випадку ідеального розчину, скориставшись законом Рауля). Наведене вище твердження разом із його строгим фізико-хімічним доведенням для будь-яких неідеальних сумішей становить сутність ***першого закону Коновалова***.

Тиск пари над розчином можна подати у вигляді кривої не тільки в координатах тиск пари – склад розчину, а і в координатах тиск пари – склад пари. Якщо нанести обидві ці криві одночасно на одній діаграмі, отримаємо ***фазову діаграму системи рідина – пара***, подану на рис.4.6. Крива 1 – тиск насиченої пари в залежності від складу рідини; крива 2 – тиск насиченої пари в залежності від складу пари; вісь абсцис – це мольна частка компоненту В в рідині (x_B) – для кривої 1, або мольна частка компоненту В в парі (y_B) – для кривої 2; вісь ординат – тиск (при $T = \text{const}$).

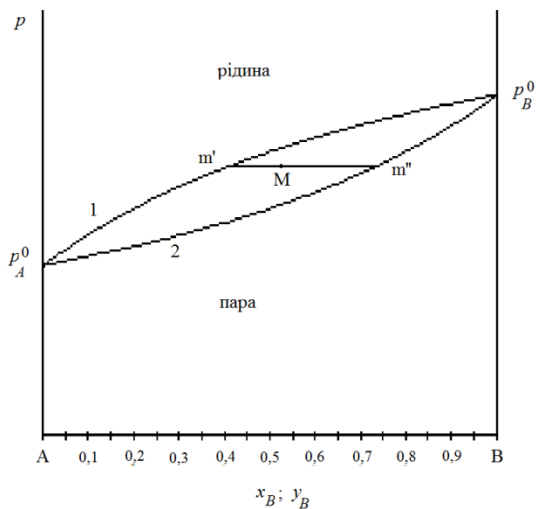


Рис. 4.6. Діаграма стану в координатах тиск – склад для бінарної системи рідина – пара.

В області тисків над кривою 1 стабільною є одна фаза – рідина, в області тисків під кривою 2 стабільною є одна фаза – пара. Область між кривими 1 та 2 є *гетерогенною областю*, в якій в рівновазі знаходиться дві фази – рідина та пара. Якщо система знаходиться в умовах (тиск і загальний склад суміші), що позначаються *фігуративною точкою М* і відповідають двофазовій області на діаграмі рідина–пара, то, вона складається з рідини складу m' та пари складу m'' . Склади рідини та рівноважної з нею пари визначають, провівши через фігуративну точку в двофазовій ділянці *ноду* (горизонтальну лінію, що відповідає в даному випадку сталому тиску) до перетину з фазовими границями гетерогенної ділянки. Відносні кількості рідини $n_{\text{рід}}$ та пари $n_{\text{пар}}$ знаходяться за *правилом важеля* (згідно з яким вони обернено пропорційні довжині відрізків ноди до відповідних фазових ліній):

$$\frac{n_{\text{рід}}}{n_{\text{пар}}} = \frac{Mm''}{m'M} \tag{4.4}$$

За допомогою діаграми на рис.4.6 зручно аналізувати процеси перегонки сумішей двох летких рідин, що відбуваються при зменшенні тиску над ними за сталої температури. Але частіше перегонку проводять при сталому тиску, нагріваючи суміші. Такі процеси зручно розглядати, користуючись іншим типом діаграм, а саме побудованими в координатах температура – склад.

На діаграмах такого типу наносять криві залежності температури кипіння сумішей (тобто температури за якої рідина перебуває в рівновазі із паром) від складу рідини та від складу пари. Температури кипіння відповідають певному сталому зовнішньому тиску. Діаграму в координатах температура – склад подано на рис.4.7. Вона виглядає в цілому подібно до діаграми тиск пари – склад, але є “перевернутою” відносно неї, оскільки тиск пари і температура кипіння поводять себе «протилежно» для двох розглянутих речовин.

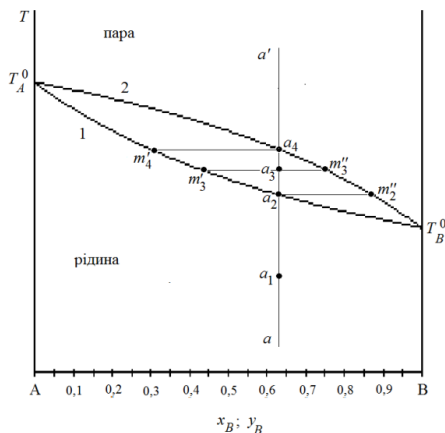


Рис. 4.7. Діаграма стану в координатах температура – склад для бінарної системи рідина – пара.

Дійсно, леткіший компонент В має нижчу температуру кипіння, менш леткий А – вищу. Крива 1, що показує залежність температури кипіння від складу рідини, розташована нижче кривої 2, яка показує залежність температури кипіння від складу пари.

Області рідини і пари міняються місцями, проте, як і слід очікувати, і на цій діаграмі пара, порівняно з рідиною, збагачена більш легким компонентом.

Проаналізуємо, як змінюються склади рідини та пари при нагріванні суміші певного складу a . При температурах нижче температури кипіння фігуративна точка системи перебуває в ділянці стабільності рідини, поступово рухаючись вгору по прямій aa' (точка a_1). В момент коли суміш закипає, її фігуративна точка приймає положення a_2 . Нода, проведена від a_2 , дає склад рівноважної пари m_2'' , саме пара такого складу почне випаровуватись при закипанні рідини. Після випаровування перших порцій пари, близьких за складом до m_2'' , склад рідини поступово збагачується менш легким компонентом змінюючись вздовж прямої 1 в напрямку точки m_3' , а пари вздовж кривої 2 в напрямку точки m_3'' . Фігуративна точка всієї системи рухається до положення a_3 . Температура системи поступово підвищується. При подальшому підвищенні температури до значення, що відповідає a_4 , випаруються останні краплі рідини складу m_4' , і система переходить в газоподібний стан.

Виходячи з цього аналізу, щоб побудувати наведену вище діаграму, слід визначити температури кипіння сумішей різного складу, та знайти склади рівноважної з ними пари. При цьому для визначення складу пари слід збирати перші порції конденсату, адже надалі склад пари змінюватиметься.

Методика проведення експерименту

Для визначення температур кипіння сумішей і збору конденсату використовують прилад, зображений на рис.4.8.

Для визначення складу сумішей використовують метод рефрактометрії, тобто визначення показника заломлення суміші, за яким роблять висновок про її склад.

Послідовність виконання роботи

1. Зібрати прилад, який зображено на рис.4.8. Колбу із сумішшю необхідно гріти на піщаній бані. В колбу із сумішшю не забути додати кілька шматочків неглазурованої порцеляни для запобігання перегріву рідини.

2. Приготувати ряд сумішей двох взаєморозчинних летких рідин, вказаних викладачем. Суміші готуються з кроком 10% (об.)

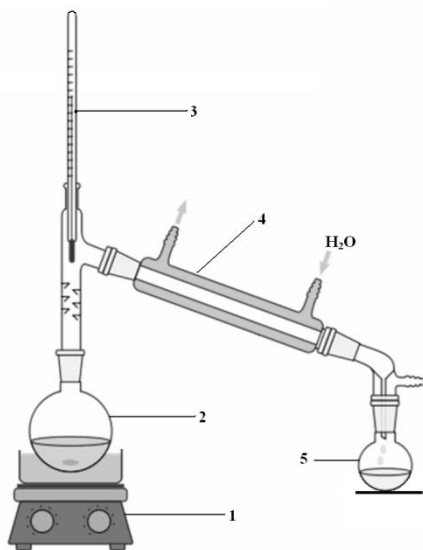


Рис.4.8. Схема установки для вимірювання температур кипіння:

- 1 – електрична плитка;
- 2 – колба з вихідною сумішшю;
- 3 – термометр;
- 4 – холодильник;
- 5 – колба з конденсатом.

3. За допомогою рефрактометра визначити коефіцієнт заломлення чистих компонентів та всіх сумішей. Дані записати в наведену нижче таблицю.

4. По черзі нагрівати суміші до кипіння, температури кипіння сумішей внести до протоколу.

5. Відібрати перші порції конденсату та визначити для них коефіцієнт заломлення за допомогою рефрактометра. Отримані результати внести до таблиці 4.2.

Результати дослідження летких бінарних сумішей

Склад вихідної суміші, %		Температура кипіння, °C	Показники заломлення		Склад пари, %	
A	B		Вихідна суміш	Конденсат	A	B

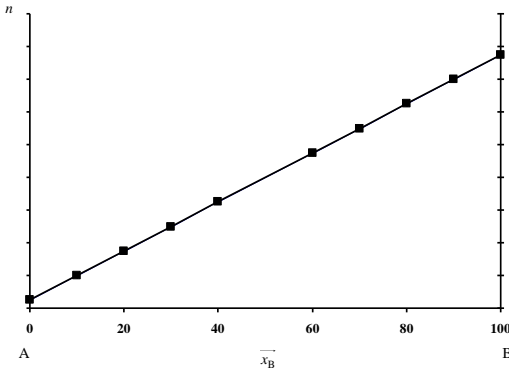


Рис.4.9.
Калібрувальний графік для визначення складу конденсату

Обробка даних

1. Побудувати калібрувальний графік залежності коефіцієнту заломлення від складу суміші (рис.4.9).
2. За допомогою калібрувального графіку визначити склад конденсату для кожної суміші.
3. Побудувати діаграму в координатах температура кипіння – склад, для чого на один і той самий графік нанести дві кривих: (температури кипіння – склад рідини) та (температури кипіння – склад пари). Отримана діаграма буде дещо подібна до тієї, що представлена на рис.4.7 (з урахуванням індивідуальних особливостей рідин).

Література

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. –496 с. // §§ VI.10– VI.12, стор.211–222.
2. Эткінс П. Физическая химия. В 2-х томах. – М.: Мир, 1980. Т.1, 581 с. // Розд. 8.4, стор.252–258.
3. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с. // Розд. 5.2.1, стор.88–93.
4. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Глава IX. Розд.2. Стор.193 – 202.
5. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін.. – К.: ВЦ «Київський університет». 1999. – 148 с. // Стор.28–30.

Контрольні питання

1. Проаналізуйте можливі випадки кривих залежності тиску пари над розчином від складу розчину.
2. Продемонструйте на прикладі ідеальних розчинів, що мольна частка більш леткого компоненту в парі над розчином вища, ніж його вміст у рідині.
- 3 Проаналізуйте фазові діаграми рідина – пара в координатах тиск – склад та температура – склад (яка крива що описує; де області стабільності якої фази, що відбуватиметься при поступовій зміні тиску (температури) із сумішшю певного складу тощо)
4. Як змінюється в процесі кипіння склад рідини, що залишається в колбі, та склад конденсату, який збирають?

Лабораторна робота № 4.3

Вивчення кристалізації бінарних сумішей

Мета роботи. Ознайомитись з принципом побудови діаграм стану методом термічного аналізу та визначити температури початку кристалізації рідких сплавів і температуру евтектичного перетворення металічних бінарних систем методом термічного аналізу.

Теоретичні відомості

Фазова діаграма (діаграма стану) системи – це графічна схема, на якій стисло і наочно відображається інформація про кількість та склад окремих **фаз**, що існують в системі в стані термодинамічної рівноваги (**фаза** – сукупність гомогенних частин системи, однакових за складом, фізичними та хімічними властивостями і відокремлених від інших частин поверхнею поділу), про температурні та концентраційні інтервали стійкості цих фаз. З одного погляду на фазову діаграму *рідина – тверде тіло* двокомпонентної системи, навіть без залучення додаткової інформації, можна зробити висновки про фазовий вміст зразків різного складу, про їх мікроструктуру та основні властивості, про перебіг процесів фазоутворення при їх нагріванні або охолодженні. В загальному випадку діаграми стану бінарних систем мають досить складну будову. Але будь-яка складна діаграма розбивається на окремі більш прості фрагменти, з яких, як з мозаїки, складається вигляд діаграми в цілому.

Одним з фрагментів, дуже часто присутніх на діаграмах, є утворення **евтектичної суміші** двох компонентів. Загальний вигляд такої діаграми представлено на рис.4.10. Діаграма евтектичного типу утворюється за умови, що компоненти повністю розчинні один в одному в рідкому стані, а в твердому стані не утворюють між собою твердих розчинів або сполук. Термін

“*твердий розчин*” означає утворення спільної кристалічної ґратки на основі хоча б одного з компонентів у вигляді *розчину заміщення* (атоми одного з компонентів, наприклад А, заміщують атоми В у вузлах кристалічної ґратки В) або *розчину проникнення* (атоми А розміщуються у міжвузельних порожнинах ґратки В). Утворення *сполуки* характеризується утворенням нової кристалічної структури, не властивої жодному з компонентів. В системах же евтектичного типу тверда фаза являє собою просто механічну суміш двох кристалічних фаз (кристалів А та кристалів В).

Фазова діаграма в координатах температура – склад на рис.4.10 містить чотири ділянки, відокремлені одна від одної **фазовими лініями**. В інтервалі температур і концентрацій, що відповідають ділянці **I** існують лише гомогенні рідкі розплави (розчини) А–В (**одна фаза**).

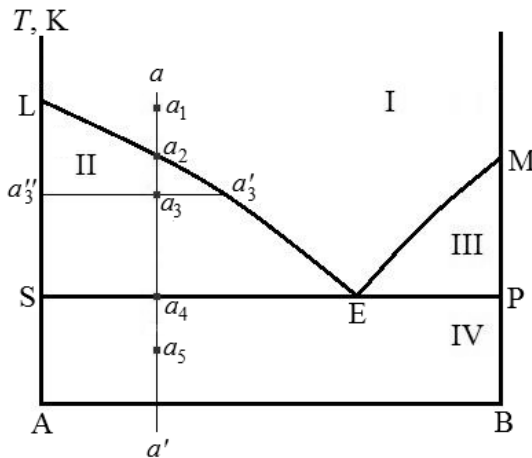


Рис.4.10. Фазова діаграма евтектичного типу

В умовах ділянки **II** співіснують рідкий розплав та певна кількість кристалів А (**дві фази**), при цьому рідкий розчин є

насиченим відносно А. **Крива розчинності LE** показує, як склад насиченого розчину залежить від температури.

Аналогічно, ділянка **III** є двофазовою областю співіснування кристалів В і розчину, насиченого компонентом В. Крива **EM** показує залежність від температури складів насичених В рідких розчинів. Лінія **LEM** є **лінією ліквідусу**, вище неї всі суміші А–В перебувають в рідкому стані.

Ділянці **IV** відповідає існування твердої гетерогенної суміші кристалів А та В (**дві фази**). Лінія **SEP** є **лінією солідусу**, нижче якої всі сплави А–В перебувають в твердому стані.

Стан системи – її температура і загальний компонентний склад – на фазовій діаграмі позначається **фігуративною точкою** (a_1, a_2 тощо на рис.4.10). Коли фігуративна точка системи перебуває у двофазовій ділянці, то через неї можна провести горизонтальний відрізок – **ноду** – до перетину з найближчими фазовими лініями діаграми. Точки перетину вказують на склади співіснуючих за даної температури у рівноважній системі фаз. При цьому відносні кількості цих фаз знаходяться за **правилом важеля**, згідно з яким кількості співіснуючих в рівновазі фаз обернено пропорційні довжинам відрізків ноди від фігуративної точки до відповідної фазової лінії (що впливає із збереження матеріального балансу компонентів). Наприклад, фігуративна точка a_3 відповідає стану, в якому система складається з насиченого розчину складу a_3' і кристалів А (т. a_3''), причому кількості розчину $n_{\text{розч}}$ та кристалів $n_{\text{крист}}$ відносяться як довжини відрізків a_3a_3'' та a_3a_3' :

$$\frac{n_{\text{розч}}}{n_{\text{крист}}} = \frac{a_3a_3''}{a_3a_3'} \quad (4.5)$$

Фазова діаграма є зручним інструментом інтерпретації процесів, що відбуваються при нагріванні або охолодженні систем певного складу. Для прикладу розглянемо процеси, що відбуваються при

відведенні теплоти (охолодженні) системи, зображеної фігуративною точкою a_1 , якій відповідає гомогенний рідкий стан. При охолодженні системи фігуративна точка рухається вниз по прямій aa' . При зниженні температури до a_2 пряма aa' перетинається із лінією ліквідусу, фігуративна точка переходить з однофазової області в двофазову, з'являється нова фаза – кристали А. В перший момент кількість цих кристалів мінімальна. При подальшому відводі теплоти температура суміші знижується, кількість виділених кристалів А поступово збільшується, а рівноважний з ними насичений розчин збагачується компонентом В, причому його склад змінюється по кривій ліквідусу від $t. a_2$ до $t. E$. Поступове збагачення розплаву компонентом В при охолодженні призводить до того, що при температурі ***евтектики*** T_E (точка a_4) рідкий розплав складу Е стає насиченим одночасно двома компонентами – і А, і В. Тож обидва компоненти тепер кристалізуються одночасно, склад рідкого розплаву при цьому не змінюється. Температура також тримається сталою, доки не закристалізується вся суміш, бо постійне відведення теплоти від системи компенсується виділенням теплоти внаслідок кристалізації. Система при температурі T_E певний час лишається трифазною: в рівновазі перебувають рідкий розплав та дві окремі тверді фази – кристали А і кристали В. Сплав складу, що відповідає точці Е, називається ***евтектичним*** (від грецького “легко плавитись”). Він має найнижчу температуру плавлення серед усіх сплавів системи А–В і характеризується особливою дрібнодисперсною структурою в твердому стані, яка виникає внаслідок одночасної сумісної кристалізації обох компонентів. Після закінчення процесу кристалізації система стає двофазною, температура знов починає падати, і надалі продовжується охолодження гетерогенної твердої системи А–В (точка a_5).

Для побудови фазових діаграм користуються *методами фізико-хімічного аналізу (ФХА)*, які полягають у дослідженні функціональної залежності певних фізико-хімічних характеристик *рівноважної сукупності фаз*, від параметрів, що визначають стан рівноваги (температури, тиску, складу тощо). При такому дослідженні відсутня необхідність розділяти окремі фази, їх не треба виділяти та досліджувати в чистому вигляді. Це має велике значення, якщо йдеться про неорганічні важкоплавкі матеріали, такі як металічні сплави, сольові суміші, суміші оксидів, карбідів тощо.

ФХА базується на двох принципах: *неперервності* та *відповідності*. Згідно з *принципом неперервності* при неперервній зміні параметрів, які визначають стан системи, фізико-хімічні властивості фаз та системи в цілому змінюються неперервно за умови, що не зникають існуючі фази та не з'являються нові. Поява (або зникнення) фаз характеризується різкими зламами неперервних функціональних залежностей, появою на них так званих *сингулярних* точок (а також появою нових рефлексів на рентгенограмах, нових мікроструктурних складових на зображеннях шліфів тощо). Згідно з *принципом відповідності* кожному комплексу фаз, які знаходяться в даній системі в рівновазі, на діаграмі відповідає певний геометричний образ. Наприклад, співіснування трьох фаз в двокомпонентній системі завжди позначається горизонтальною лінією, що сполучає точки крайніх складів співіснуючих фаз, при цьому до точки фази середнього складу підходять дві гілки фазових ліній (див. евтектичну точку на рис.4.10). До найважливіших методів фізико-хімічного аналізу відносять *термічний аналіз* (дає температури фазових перетворень), *рентгенівський фазовий аналіз* (дає фазовий склад зразків), *мікроструктурний аналіз* (дозволяє робити висновки про фазовий склад за мікроструктурами зразків).

Лабораторна робота присвячена ознайомленню із загальними основами методу термічного аналізу (ТА). В основі методу ТА лежить той факт, що фазові перетворення, які відбуваються в системі при нагріванні або охолодженні, супроводжуються тепловими ефектами. В найпростішому варіанті ТА реєструють температуру системи в часі при відведенні тепла від системи, а теплові ефекти, що відповідають фазовому перетворенню при цьому проявляються у зміні монотонного ходу *кривих охолодження*. Проаналізуємо, як виглядатимуть криві охолодження для різних сплавів діаграми евтектичного типу (Рис.4.11.)

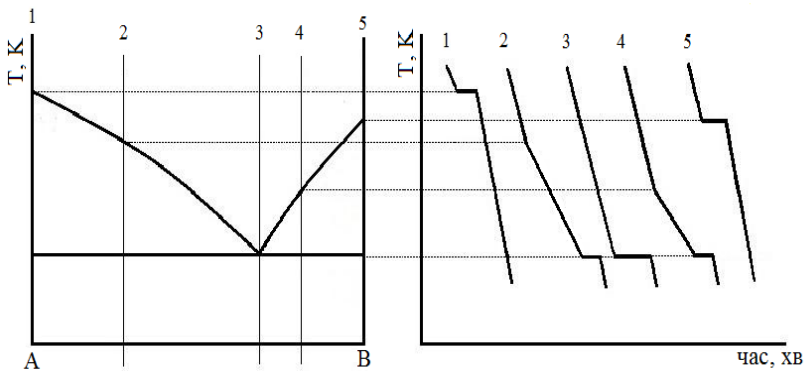


Рис.4.11. Криві охолодження для сплавів різних складів

1) Чистий компонент А (В). Крива охолодження 1(5) складається з двох монотонних ділянок охолодження рідкого та твердого А, а також зупинки охолодження на певний період часу (полочки на кривій охолодження) при температурі плавлення А (В), пов'язаної із кристалізацією А (В), під час якої виділяється теплота, що компенсує процес тепловідведення.

2) Розплави складів 2 (4). Монотонне охолодження рідкого сплаву порушується в момент, коли розчин стає насиченим відносно А (В). На кривій охолодження 2 спостерігається перегин, що відповідає уповільненню охолодження, пов'язаному з виділенням кристалів А. Зупинки при цьому не спостерігається, адже в кожен момент часу при кристалізації невеликих порцій А рідкий розчин стає ненасиченим відносно А, внаслідок чого охолоджується до нижчої температури, при якій виділяється чергова порція кристалів А. Такий процес дещо уповільненого охолодження триває до моменту, коли склад рідкого розплаву стає евтектичним. В цей момент виділення теплоти при одночасній кристалізації А та В викликає зупинку охолодження, на кривій спостерігаємо поличку, що відповідає евтектичній кристалізації. Після затвердіння усього об'єму розплаву знову спостерігається монотонний хід кривої охолодження.

3) Розплав евтектичного складу (3). Монотонний хід кривої 3 охолодження рідини завершується зупинкою, як і у випадку чистого компоненту А, але тепер ця зупинка спостерігається при температурі евтектики.

Таким чином, дослідивши криві охолодження для зразків різного складу, можна побудувати фазову діаграму системи евтектичного типу.

Методика проведення експерименту

Вимірювання температури при охолодженні розплаву здійснюється за допомогою *термопар* **1** (рис.4.12), яка складається з двох металічних дротинок різного хімічного складу. Одні кінці цих дротинок (так званий гарячий пай 1а) зварені і розміщені в зоні вимірювання температури 2 (тигель з розплавом) у захисному кварцовому чохлі 3. Інші вільні кінці розміщені в термостаті 4, температура якого підтримується впродовж

експерименту сталою (холодний пай 1б). При існуванні різниці температур між гарячим та холодним паями термопари в ній виникає електрорушійна сила (ЕРС), яку вимірюють за допомогою мілівольтметра 5, що приєднується до термопари за допомогою мідних провідників, приварених до холодних кінців термопари. Нагрівання тиглю відбувається в печі опору 6.

Величина E термоЕРС, що виникає в термопарі, прямо пропорційна різниці температур:

$$E = k \cdot (t - t_{\text{хол}}), \quad (4.6)$$

де $t_{\text{хол}}$ – температура холодного паю, t – вимірювана температура гарячого паю, k – коефіцієнт пропорційності, свій для кожної термопари.

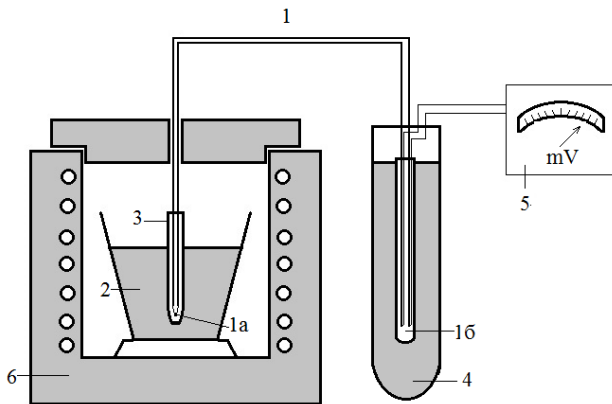


Рис.4.12. Схема установки для вимірювання температур сплавів:

- | | |
|--|--------------------|
| 1 – термопара | 4 – термостат; |
| (1а – холодний пай; 1б – гарячий пай); | 5 – мілівольтметр; |
| 2 – тигель з розплавом; | 6 – піч опору. |
| 3 – захисний кварцовий чохол; | |

Перед першим використанням термопари її калібрують, будуючи графік залежності $E = f(T)$ для визначення коефіцієнту k . Для цього знімають кілька кривих охолодження для чистих речовин, які мають фазові переходи (найчастіше це плавлення) з надійно встановленими температурами в тому температурному діапазоні, в якому проводитимуть вимірювання за допомогою даної термопари. Такі фазові перетворення супроводжуються поличками на кривих охолодження. Покази термоЕРС і значення температур, при яких спостерігається поличка, наносять на калібрувальний графік (рис.4.13). В загальній лабораторній практиці найчастіше використовують такі термопари: хромель-алюмель для вимірювань в області середніх температур (500 – 1000°C), платина-платинородієвий сплав для високих температур (>1000°C), мідь-константан для низьких (<400°C).

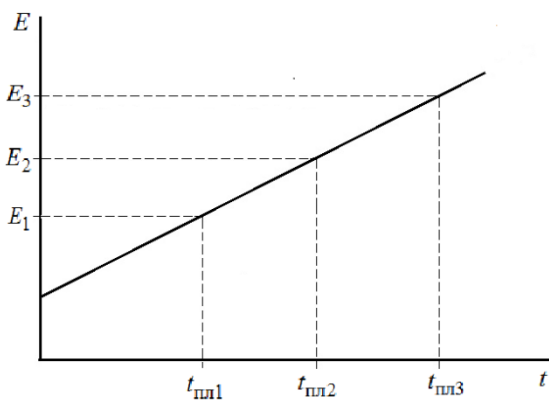


Рис.4.13.
Калібрувальний графік для термопари

Під час експерименту з термічного аналізу досліджувану систему охолоджують і реєструють у часі покази мілівольтметра, отримуючи криві охолодження.

Послідовність виконання роботи

1. Три суміші вказаних компонентів різного складу нагріти в печі опору до температури, що приблизно на 20°C перевищує температуру плавлення найбільш тугоплавкої з них.

2. Відімкнути нагрівач і знімати показання мілівольтметра, послідовно переключаючи його з однієї термопари на іншу, доки не будуть досягнуті значення температур, нижчі за евтектичну.

3. Побудувати криві охолодження в координатах E (мВ) – t (хв).

4. Використовуючи калібрувальний графік термопари та отримані криві охолодження, визначити температури початку кристалізації для сплавів різних складів та евтектичну температуру.

5. Скопіювати фазову діаграму досліджуваної системи з довідника [6] або з джерел Internet, наприклад [7], і нанести відповідні експериментальні точки для порівняння на літературну діаграму.

Протокол повинен містити:

1) дані про покази термопар, складі сплавів повинні бути вказані для кожної колонки показів;

2) криві охолодження для сплавів із вказанням на графіку складу сплаву, позначеннями температур кристалізації та евтектичної температури із перерахуванням показань мілівольтметра на температуру в градусах Цельсія;

3) літературну діаграму дослідженої системи із нанесеними на неї експериментальними точками.

Література

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.:Высшая школа, 1988. –496 с. // §§ V.1, V.2, V.5, V.6. Стор.153–157, 164–167
2. Эткинс П. Физическая химия. В 2-х томах. – М.: Мир, 1980. // Т.1, розд. 10.1; 10.3, стор. 311–315, 325–327.
3. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с. // Розд. 5.2.3, стор.94–97.
4. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Гл.ХІ, §§1–4. Стор.223–230, 236–239.
5. Лабораторний практикум з фізичної хімії / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін.. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор.30–35.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3-х т. / Под ред. Н.П. Лякишева – М.: Машиностроение, 1996.
7. <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/diagrams.php>

Контрольні питання

1. Поясніть, що таке фаза, фігуративна точка, нода, лінія солідусу, лінія ліквідусу.
2. Що таке евтектичне перетворення? Проаналізуйте, яка кількість фаз існує при цьому в системі, змінюється чи ні температура під час цього перетворення.
3. Що таке правило важеля (стосовно фазових діаграм) і як за його допомогою знаходити фазовий склад сумішей?
4. На яких принципах засновано використання методів фізико-хімічного аналізу? Які методи фізико-хімічного аналізу вам відомі?

5. Проаналізуйте процес охолодження сплаву вказаного викладачем складу, наведіть вигляд відповідної кривої охолодження.

6. Поясніть принцип визначення температур за допомогою термопари.

Лабораторна робота № 4.4

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

Мета роботи. Визначити взаємну розчинність трьох рідин та побудувати ізотермічний переріз фазової діаграми трикомпонентної системи з обмеженою розчинністю.

Теоретичні відомості

Якщо система складається з трьох компонентів А, В і С, то їх мольні частки в сумі повинні давати одиницю: $x_A + x_B + x_C = 1$. Отже, графічний образ, якій відображатиме трикомпонентні системи має автоматично задовільняти цій вимозі. Потрібну властивість має рівносторонній трикутник, для якого сума відстаней (перпендикулярів) від будь якої точки трикутника до його сторін дорівнює його висоті, яку можна прийняти за 1. В такому випадку мольні частки компонентів x_A , x_B , x_C можна зобразити відповідними відрізками, як показано на рис.4.14.

Отже, суміш будь якого складу можна зобразити точкою К всередині трикутника. При цьому вершини трикутника відповідають чистим компонентам А, В і С, відповідно. Склади бінарних сумішей знаходяться на сторонах АВ, ВС та АС трикутника. Для будь-якої потрібної суміші вміст компоненту, наприклад С, буде дорівнювати довжині перпендикуляра на

протилежну вершині С сторону, віднесеній до висоти Ch_C трикутника ABC.

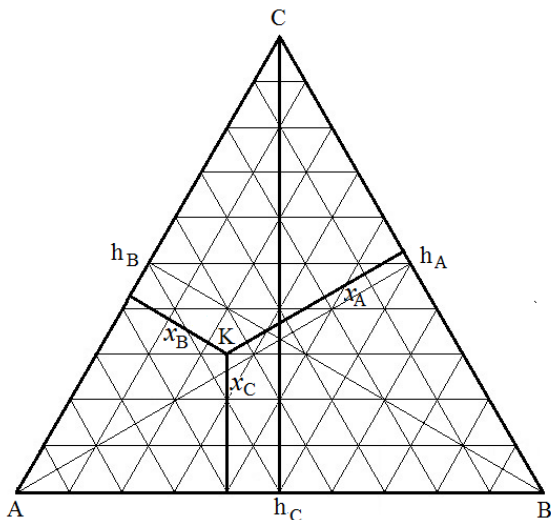


Рис.4.14.
Концентраційний трикутник. Склади сумішей відповідають позначенням відрізкам перпендикулярів в.

Практично для позначення складів сумішей в трикутних координатах трикутник розбивають сіткою ліній, паралельних його сторонам, за допомогою яких наносять відповідні склади. Розглянемо конкретний приклад. Припустимо, що нам треба позначити в трикутнику склад суміші з $x_A = 0,5$, $x_B = 0,3$, $x_C = 0,2$. На рис.4.15 точка m відповідає 30% вмісту В в бінарній суміші АВ, точка n – 30% вмісту В в бінарній суміші ВС. З геометрії рівностороннього трикутника випливає, що на прямій mn всі точки відповідають 30% вмісту компоненту В в потрібній суміші.

Аналогічно через точки k і l , що відповідають 20% вмісту С в бінарних сумішах АС та ВС будуюмо пряму kl , всі точки якої відповідають 20% вмісту С в потрібних сумішах. На перетині mn і kl знаходиться точка X, яка і позначає склад нашої суміші. Ви можете самостійно пересвідчитись у тому, що визначення вмісту А в цій точці дасть 50%.

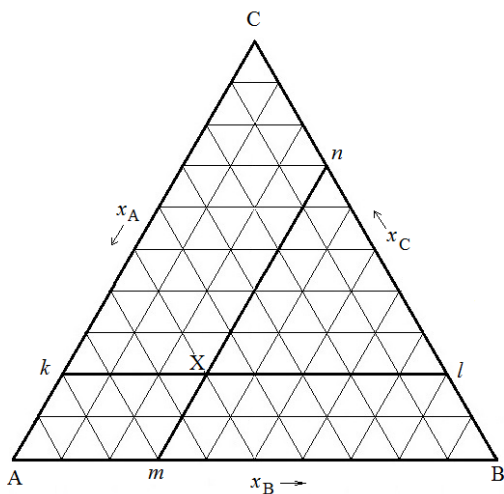


Рис.4.15.
Концентраційний трикутник.
Склади сумішей відповідають відрізкам на сторонах трикутника.

Фазові діаграми трикомпонентних систем часто подають у вигляді *ізотермічних перерізів* в трикутних координатах. Кожен такий переріз відображає інформацію про фази різного складу, що утворюються в системі за даної температури. Однією з найпростіших фазових діаграм трійних систем є діаграма для трьох рідин, дві з яких обмежено розчинні одна в одній. Така діаграма характеризується наявністю однієї області розшарування, її подано на рис.4.16.

Рідини А і С та В і С утворюють гомогенні розчини в будь яких співвідношеннях, а компоненти А і В розчинні один в одному лише в обмежених інтервалах концентрацій. Прикладами таких систем можуть бути системи вода – хлороформ – оцтова кислота (вода і хлороформ змішуються між собою частково, а оцтова кислота змішується з водою і з хлороформом в усіх співвідношеннях), або вода – толуол – ацетон (вода і толуол змішуються частково, а ацетон в усіх співвідношеннях і з водою, і з толуолом).

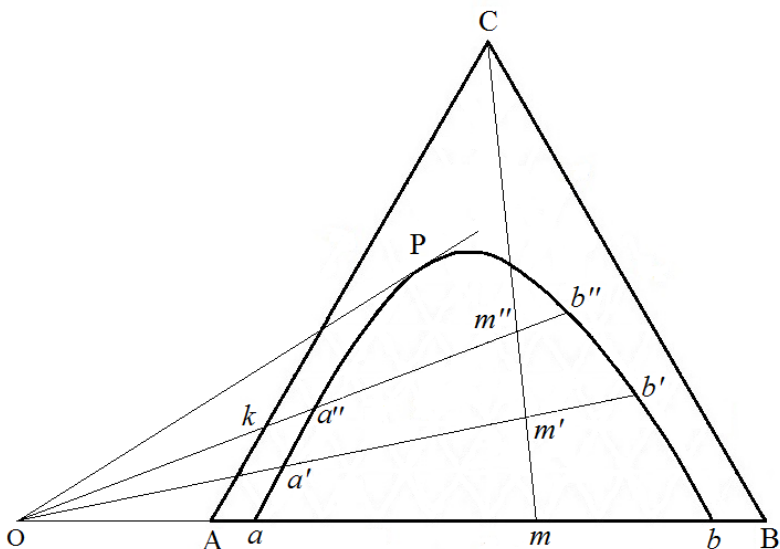


Рис.4.16. Діаграма розчинності трьох рідин з однією областю розшарування.

На рис.4.16 насиченим розчином В в А та А в В відповідають точки a і b , між ними система А–В є двофазною. Додавання до сумішей А–В третього компоненту поступово збільшує взаємну розчинність компонентів, звужуючи гетерогенну область. На рисунку гетерогенна область обмежена кривою aPb .

Для кращого розуміння наведеної діаграми розглянемо, що відбуватиметься з подвійною системою А–В складу m при додаванні третього компоненту С. Загальний компонентний склад суміші при цьому буде рухатись вздовж променя $Сm$: $m \rightarrow m' \rightarrow m''$. Для загального складу m маємо бінарну гетерогенну систему з двох фаз зі складами a та b , при загальному складі m' маємо гетерогенну, тепер потрійну, систему з двох потрійних фаз із складами a' та b' , аналогічно система складу m'' складається з двох фаз a'' та b'' . Відрізки, що сполучають склади співіснуючих фаз називаються **нодами**. Вони для систем даного типу не паралельні одна одній, досить часто для них виконується

емпіричне **правило Тарасенкова**: продовження нод перетинаються на продовженні сторони АВ концентраційного трикутника в одній точці (т.О на рис.4.16). Дотична до кривої aPb проведена з т.О дає точку **критичної розчинності** Р, поблизу якої склади співіснуючих у гетерогенній системі фаз стають практично однаковими.

Зверніть увагу, що в усіх випадках коли система складається з двох фаз, загальний склад системи знаходиться на концентраційному відрізку, що сполучає склади співіснуючих фаз, це впливає з рівняння матеріального балансу компонентів. З цього ж рівняння впливає **правило важеля**, за яким кількості співіснуючих в рівновазі фаз обернено пропорційні відстаням від точки, що відповідає складу системи (m') до точок, що позначають склади співіснуючих фаз (a' та b').

Щоб встановити розташування кривої aPb , достатньо приготувати по кілька гомогенних розчинів різних концентрацій в бінарних системах з необмеженою розчинністю А–С і В–С і проводити поступове додавання третього компоненту до появи розшарування, (проявляється у вигляді, наприклад, помутніння). Для того ж, щоб встановити положення нод на фазовій діаграмі та склади співіснуючих фаз у гетерогенній області, треба проводити додаткові дослідження компонентного вмісту фаз.

Послідовність виконання роботи

В роботі використовуються як компоненти толуол (А), вода (В) і ацетон (С).

1. Підготувати дві серії (А–С та В–С) бінарних розчинів рідин, що необмежено розчиняються одна в одній. Об'єм кожного розчину серії має становити 10 мл. Компоненти взяти у об'ємних співвідношеннях: 1:9; 2:8; 3:7; 4:6; 5:5; 6:4; 7:3; 8:2; 9:1.

2. Підготовлені бінарні розчини титрувати третім компонентом до появи каламуті. Для розчинів А–С з великим вмістом компоненту А та розчинів В–С з великим вмістом В третій компонент (відповідно В або А) додавати дуже обережно, по краплях, **ретельно струшуючи** колбу після кожної доданої краплі, щоб не пропустити утворення гетерогенної системи, тобто появи каламуті. Як відомо, взаємна розчинність води і толуола дуже низька, і прозорі краплі однієї рідини в іншій можуть непомітно осідати на дно, або плавати на поверхні, не утворюючи вираженої каламуті без ретельного струшування.

3. Дані про об'єми компонентів, що пішли на титрування розчинів занести в таблицю 4.3.

4. Об'єми компонентів перерахувати на число моль, використовуючи дані таблиці 4.4. Розрахувати мольні частки компонентів в рівноважних гетерогенних сумішах. Результати занести в таблицю 4.3.

5. У відповідності до експериментальних даних побудувати в трикутних координатах діаграму взаємної розчинності трьох рідин (діаграму можна будувати з використанням програмного пакету ORIGIN або на міліметровому папері).

Таблиця 4.3

Результати титрування трикомпонентних сумішей

№	Кількість компонента						Сума моль	Мольні частки		
	H ₂ O (A)		CH ₃ C ₆ H ₅ (B)		CH ₃ COCH ₃ (C)			A	B	C
	см ³	моль	см ³	моль	см ³	моль				
1										
2										

Довідникові дані про густину компонентів

Речовина	Молярна маса M , $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$	Густина ρ , $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ при 20°C	Молярний об'єм V_m , см^3
вода	18	1,0	
толуол	92	0,87	
ацетон	58	0,79	

Література

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.:Высшая школа, 1988. –496 с. // §§ V.10, V.11. Стор.177–179
2. Эткинс П. Физическая химия. В 2-х томах. – М.: Мир, 1980. // Т.1, разд. 10.4, стр. 335–338.
3. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Гл.Х, §3. Стор.207–211, 219–222.
4. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін.. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор.35–37.

Контрольні питання

1. Поясніть, яким чином позначають склади трикомпонентних сумішей на концентраційному трикутнику. Визначте склад суміші, вказаної викладачем. Нанесіть на трикутник суміш вказаного викладачем складу.
2. Проаналізуйте фазову діаграму рідина – рідина з однією областю розшарування (вказіть, які з компонентів необмежено змішуються один з одним, а які розчинні один в одному лише в

обмеженій області концентрацій; покажіть граничні точки взаємної розчинності двох компонентів; розкажіть, що таке точка граничної розчинності в потрійній системі).

3. Що таке правило Тарасенкова? Наскільки строго воно виконується?

4. Як знайти кількості співіснуючих в рівновазі фаз, якщо відомі їх склади?

5. Проаналізуйте, що відбувається із подвійною сумішшю певного, вказаного викладачем, складу при поступовому додаванні до неї третього компоненту.

6. Для чого необхідно ретельно струшувати суміші під час виконання роботи?

5. ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Багатокомпонентні системи. Парціальні мольні величини та методи їх обчислення. Хімічний потенціал. Рівняння Гіббса - Дюгема.

Тиск насиченої пари над розчином, закон Рауля. Розчинність газів у рідинах, закон Генрі. Температури кипіння та твердіння розчинів, явища ебуліоскопії та криоскопії. Залежність розчинності від температури. Осмотичні явища, формула Вант-Гоффа.

Неідеальні розчини. Позитивні та негативні відхилення від закону Рауля. Активність та коефіцієнт активності розчинів неелектролітів.

Лабораторна робота № 5.1

Визначення коефіцієнта розподілу оцтової кислоти між водною та органічною фазами

Мета роботи. Визначити коефіцієнт розподілу оцтової кислоти між водою і органічним розчинником при постійній температурі,

зробити висновки про стан кислоти в цих фазах. Одержані коефіцієнти розподілу порівняти з наведеними в літературі.

Теоретичні відомості

Система, що складається з двох рідин, які практично не змішуються, є двофазною (гетерогенною). При додаванні до цієї системи третьої рідини (або твердої речовини), що розчинна і у першій рідині (фаза I) і у другій (фаза II) можливі два випадки. Перший буде відповідати утворенню гомогенної трикомпонентної системи. Гомогенізація є більш імовірною за надлишкового вмісту однієї з фаз (I або II) та вимагатиме достатньо великої кількості третьої рідини. Утворенню гомогенної системи також буде сприяти підвищення температури (див. діаграми стану трикомпонентних систем). Але частіше буде спостерігатися другий випадок, коли додана речовина буде розчинятися у фазах I і II та буде розподілена між ними в певному співвідношенні із збереженням гетерогенності. При сталій температурі умовою фазової рівноваги в такій системі є рівність хімічних потенціалів розчиненої речовини (в загальному випадку і-го компоненту) в фазах I і II:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}. \quad (5.1)$$

Якщо вираз (5.1) записати через активність і-го компоненту та припустити, що розчинена речовина в обох фазах знаходиться в однаковому стані, наприклад, у вигляді окремих молекул то будемо мати рівняння:

$$\mu_i^{\circ I} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{\circ II} + RT \ln a_i^{II}, \quad (5.2)$$

або

$$\ln \frac{a_i^{II}}{a_i^I} = \frac{\mu_i^{\circ I} - \mu_i^{\circ II}}{RT}. \quad (5.3)$$

Оскільки стандартні хімічні потенціали $\mu_i^{\circ I}$ і $\mu_i^{\circ II}$ стали величини, відношення активностей i -го компонента в двох фазах при певній температурі є константою:

$$\frac{a_i^{\text{II}}}{a_i^{\text{I}}} = K. \quad (5.4)$$

Рівняння (5.4) – це вираз **закону розподілу**: відношення рівноважних активностей будь-якого компонента у різних фазах є сталою величиною, яка називається *константою розподілу*. *Константа розподілу* (K) не залежить від концентрації i -го компонента, а визначається його природою, природою фаз I і II та температурою.

Рівняння (5.4) можна записати через концентрації i -го компонента в фазах I і II:

$$K = \frac{a_i^{\text{II}}}{a_i^{\text{I}}} = \frac{\gamma_i^{\text{II}} C_i^{\text{II}}}{\gamma_i^{\text{I}} C_i^{\text{I}}} = K_0 \frac{\gamma_i^{\text{II}}}{\gamma_i^{\text{I}}}, \quad (5.5)$$

$$K_0 = \frac{C_i^{\text{II}}}{C_i^{\text{I}}}, \quad (5.6)$$

де γ_i^{I} і γ_i^{II} та C_i^{I} і C_i^{II} – коефіцієнти активності та концентрації i -го компонента в фазах I і II, відповідно; K_0 – *коефіцієнт розподілу*.

Для дуже розведених розчинів коефіцієнти активності γ_i^{I} і γ_i^{II} близькі до одиниці (концентрації практично дорівнюють активностям) і *коефіцієнт розподілу* (K_0) дорівнює *константі розподілу* (K).

При дисоціації або при асоціації розчиненої речовини в одній, або в обох фазах, встановлюється доволі складна рівновага між молекулами та їх асоційованими та/або дисоційованими формами в кожній з фаз. Для практичних розрахунків *закон розподілу*, що враховує можливість асоціації або дисоціації розчиненої речовини, можна представити у вигляді:

$$K_0 = \frac{C_i^{\text{II}}}{(C_i^{\text{I}})^n}, \quad (5.7)$$

де n – показник, який не залежить від концентрації. Показник n враховує можливу дисоціацію або асоціацію розчиненої речовини в обох фазах і виражається через середні молекулярні маси (M_i^{I} і M_i^{II}) розчиненої речовини в двох фазах:

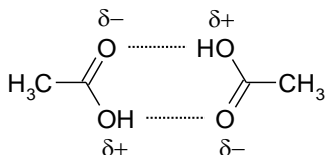
$$n = \frac{M_i^{\text{II}}}{M_i^{\text{I}}}. \quad (5.8)$$

Для знаходження n використовують, як правило, логарифмічну форму рівняння (5.7):

$$\ln C_i^{\text{II}} = \ln K_0 + n \ln C_i^{\text{I}} \quad (5.9)$$

і будують залежність в координатах $\ln C_i^{\text{II}} = f(\ln C_i^{\text{I}})$. Ця залежність має бути лінійною, а тангенс кута нахилу дорівнюватиме показнику n .

Якщо $n > 1$, тобто $M_i^{\text{II}} > M_i^{\text{I}}$, то це означатиме можливість асоціації розчиненої речовини в фазі II, або дисоціації в фазі I. Якщо $n < 1$, тобто $M_i^{\text{I}} > M_i^{\text{II}}$, то, навпаки, можливою є дисоціація розчиненої речовини в фазі II, або асоціація в фазі I. Наприклад, оцтова кислота, як і інші карбонові кислоти, в неполярних органічних розчинниках існує у вигляді димерів, що утворюються за рахунок водневих зв'язків:



У воді оцтова кислота димерів не утворює, вона, як доволі слабкий електроліт, лише частково (до 5% молекул) дисоціює.

Таким чином, вивчення розподілу речовини між двома рідкими фазами, які не змішуються між собою, надає цінні відомості для проведення ефективного екстрагування, а також дозволяє одержати інформацію про процеси дисоціації – асоціації речовини у цих фазах.

Послідовність виконання роботи

1. Приготувати по 50 см^3 п'яти–шести розчинів оцтової кислоти у концентраційному інтервалі 0,05–1,0 М (наприклад, 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0 М). Піпеткою відібрати по 20 см^3 кожного розчину і залити в колби (100 см^3) з притертими шліфами. В кожну колбу додати по 20 см^3 органічного розчинника (здається викладачем). Колби поставити в апарат для струшування на 40–60 хв.

2. Поки відбувається струшування, визначити точну концентрацію приготованих розчинів оцтової кислоти. Для цього відібрати піпеткою по три проби об'ємом $V_{\text{кисл}}$ (як правило 5 см^3) та відтитрувати розчином NaOH відомої концентрації (C_{NaOH}) у присутності фенолфталеїну. Відбір проб і титрування проводити якомога ретельніше і акуратніше, бо від цього сильно залежатимуть результати обрахунків. Визначені об'єми NaOH $V_{\text{NaOH } i}^{\text{вих.}}$ записати в таблицю 5.1.

3. Після закінчення струшування суміші перелити в ділильні воронки, залишити їх на 5–10 хв для розділення фаз, після чого акуратно відокремити водну фазу для подальших досліджень.

4. З водної фази відібрати піпеткою по три проби об'ємом $V_{\text{кисл}}$ (як правило 5 см^3) та відтитрувати розчином NaOH у присутності фенолфталеїну. Відбір проб і титрування отриманої водної фази проводити якомога ретельніше. Об'єми лугу, що пішов на титрування $V_{\text{NaOH } i}^{\text{вод.}}$ записати у таблицю 5.1.

Обробка результатів

1. На основі результатів титрування вихідних розчинів визначити середній об'єм лугу $\bar{V}_{\text{NaOH } i}^{\text{вих.}}$, що пішов на титрування та використати це значення для розрахунків середніх концентрації $C_i^{\text{вих.}}$ оцтової кислоти у вихідних розчинах за формулою:

$$C_i^{\text{вих.}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \bar{V}_{\text{NaOH } i}^{\text{вих.}}}{V_{\text{кисл}}}. \quad (5.10)$$

Результати записати в таблицю.

2. На основі об'ємів лугу, що пішов на титрування рівноважної водної фази ($V_{\text{NaOH } i}^{\text{водн.}}$), аналогічно п. 1 розрахувати середні значення рівноважних концентрацій оцтової кислоти у водній фазі ($C_i^{\text{водн.}}$).

3. Розрахувати рівноважні концентрації оцтової кислоти в органічній фазі ($C_i^{\text{орг.}}$) за формулою: $C_i^{\text{орг.}} = C_i^{\text{вих.}} - C_i^{\text{водн.}}$.
Результати записати в таблицю 5.1.

4. Побудувати залежність в координатах $\ln C_i^{\text{водн.}} = f(\ln C_i^{\text{орг.}})$ і визначити за тангенсом кута нахилу показник n , а за відрізком, що відсікається на осі ординат, коефіцієнт розподілу (див. рівняння (9), яке для даної роботи можна переписати у вигляді $\ln C_i^{\text{водн.}} = \ln K_0 + n \ln C_i^{\text{орг.}}$).

5. Розрахувати коефіцієнт розподілу (K_0) за формулою (7), використовуючи дані концентрацій окремих дослідів. Порівняти значення коефіцієнту розподілу, визначені графічним та розрахунковим методами та оцінити експериментальну похибку.

Таблиця 5.1

Результати досліджень розподілу оцтової кислоти між водною та органічною фазами

№	Вихідний розчин CH_3COOH		Рівноважна водна фаза		$C_i^{\text{орг.}}$ М	$\ln C_i^{\text{водн.}}$	$\ln C_i^{\text{орг.}}$	K_0
	$V_{\text{NaOH } i}^{\text{вих.}}$ см^3	$C_i^{\text{вих.}}$ М	$V_{\text{NaOH } i}^{\text{водн.}}$ см^3	$C_i^{\text{водн.}}$ М				

Література

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.:Высшая школа, 1988. –496 с. // § VI.8, V.2, V.9 стор.204 – 207.
2. Практикум по физической химии. Под. ред. Кудряшова И.В. – М.: Высшая школа, 1986. –495 с. // Глава X. Розд.2. Стор.205 – 207; 215 – 217.

Контрольні питання

1. Сформулюйте закон розподілу.
2. Для яких систем справедливий закон розподілу? Чим пояснюються відхилення від закону розподілу?
3. Який математичний вираз має закон розподілу в найпростішій формі?
4. Які фактори впливають на константу та коефіцієнт розподілу?
5. Чи можна відрізнити процеси дисоціації і асоціації на основі закону розподілу?
6. Як експериментально можна визначити коефіцієнт розподілу? Яка його роль в процесі екстракції?

6. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Розчини електролітів. Ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа. Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса. Причини дисоціації, сольватація. Сильні та слабкі електроліти. Константа електролітичної дисоціації, закон розведення Оствальда. Електролітична дисоціація води, рН розчинів.

Електропровідність розчинів електролітів. Числа переносу та методи їх визначення. Закон незалежного руху іонів Кольрауша. Питома та еквівалентна електропровідність розчинів слабких та сильних електролітів та її залежність від концентрації.

Основи теорії Дебая-Гюккеля. Іонна атмосфера.

Теорія електропровідності сильних електролітів Дебая-Гюккеля-Онзагера. Електрофоретичний і релаксаційний ефекти. Протонний механізм переносу електрики в розчинах.

Активності у розчинах електролітів на основі теорії Дебая-Гюккеля.

Лабораторна робота № 6.1

Визначення ступеня та константи дисоціації слабого електроліту методом вимірювання електропровідності розчинів

Мета роботи. Визначити питому та еквівалентну електропровідність розчинів слабого електроліту, обчислити ступінь та константу дисоціації слабого електроліту.

Теоретичні відомості

Електроліти – це речовини, що дисоціюють у розчинах на іони. Іони під впливом електричного поля спрямовано рухаються (*міграція* іонів) і переносять заряд у розчинах. В'язкість середовища ускладнює рух іонів, що є причиною існування

електричного опору у розчинах. *Електропровідність* G розчину – це величина, зворотна його опору R :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{l} = \kappa \frac{s}{l}, \quad (6.1)$$

де ρ – питомий опір, а s та l – поперечний переріз та довжина провідника (у даному випадку розчину, який знаходиться між електродами). Величина κ , зворотна питомому опору, називається *питомою електропровідністю* і, у відповідності до Міжнародної системи одиниць (СІ), являє собою електропровідність одиничного об'єму розчину (1 м^3), що розміщений між паралельними електродами одиничної площі (1 м^2), які знаходяться на відстані 1 м. У цьому випадку питома електропровідність чисельно дорівнює густині струму у розчині при градієнті потенціалу між електродами $1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. Одиницею виміру питомої електропровідності є $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.

В електрохімії також часто використовують традиційне (і зручне з погляду реалій проведення експерименту) визначення питомої електропровідності як провідності розчину об'ємом 1 см^3 , який розміщений між паралельними електродами площею 1 см^2 , розташованими на відстані 1 см. У такому разі, одиницею виміру питомої електропровідності є $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Зміна питомої електропровідності електролітів із концентрацією обумовлена сукупністю двох чинників: 1) фактичного збільшення кількості часточок електроліту у вимірюваному об'ємі розчину та 2) зміни умов взаємодії між іонами при збільшенні концентрації. Тому із збільшенням концентрації κ спочатку зростає, що обумовлено збільшенням кількості носіїв заряду в одиниці об'єму. Проте, при подальшому зростанні концентрації питома електропровідність падає, як для *сильних електролітів* (для них між-іонна взаємодія збільшується настільки, що це гальмує

швидкість руху іонів), так і для *слабких* (у них відбувається різке зменшення ступеню дисоціації).

Для характеристики розчинів електролітів зручно користуватись поняттям *еквівалентної електропровідності* (λ), яка дорівнює електропровідності такого об'єму розчину, який містить 1 моль еквівалентів електроліту, при цьому розчин розташований поміж паралельними електродами, що знаходяться на відстані 1 м один від одного. Таким чином, між електродами при будь якій концентрації розчину міститься 1 моль еквівалентів розчиненого електроліту, і тому зміна еквівалентної електропровідності від концентрації обумовлена лише одним чинником – зміною умов взаємодії між іонами при зміні концентрації.

В системі СІ λ вимірюється в $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$. Еквівалентна електропровідність пов'язана із питомою основним співвідношенням:

$$\lambda = \kappa / c \quad (6.2)$$

де c – нормальна концентрація, яку слід виражати в $\text{моль} \cdot \text{екв} \cdot \text{м}^{-3}$. Однак, треба враховувати, що в залежності від одиниць вимірювання величин, що входять до цієї формули, в ній можуть з'являються додаткові коефіцієнти. Так, якщо питома електропровідність κ виражена в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, а в якості концентрації вибрана нормальність в $\text{моль} \cdot \text{екв} \cdot \text{л}^{-1}$, тоді формула для λ в $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ матиме вигляд:

$$\lambda = \kappa / (1000 \cdot c) \quad (6.3)$$

Коефіцієнт 1000 виникає у знаменнику внаслідок переводу л в м^3 .

Практично дуже часто користуються такими одиницями вимірювання λ , як $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$ (тобто за λ приймають провідність об'єму (см^3) розчину, що містить 1 моль-екв електроліту і розташований поміж паралельними електродами, що

знаходяться на відстані 1 см один від одного). В цьому випадку, якщо κ виражена в $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$, а нормальність в моль-екв·л⁻¹ формула (6.2) має вигляд:

$$\lambda = \frac{1000}{c} \kappa \quad (6.4)$$

Коефіцієнт 1000 виникає у чисельнику внаслідок переведу л в см³. Останньою формулою і користуються найчастіше при практичних розрахунках.

Із ростом розведення (1/c) розчину величина λ прямує до свого граничного значення λ_0 . Величина λ_0 має назву – *гранична еквівалентна електропровідність*. Відповідно до *закону Кольрауша* вона дорівнює сумі граничних еквівалентних електропровідностей (*рухливостей*) іонів λ_i^0 :

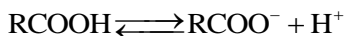
$$\lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (6.5)$$

За відношенням λ до її граничного значення λ_0 (при $c \rightarrow 0$) можна знайти ступінь дисоціації слабкого електроліту α

$$\alpha = \lambda / \lambda_0 \quad (6.6)$$

Ступінь дисоціації слабких електролітів являє собою відношення кількості молекул, які розпалися на іони, до загальної кількості розчинених молекул. Ступінь дисоціації залежить від концентрації, у концентрованих розчинах $\alpha \ll 1$.

За законом діючих мас та відповідно до рівняння реакції дисоціації одноосновної кислоти



константа дисоціації має вигляд

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]} \quad (6.7)$$

Якщо концентрація кислоти у розчині дорівнює c , а ступінь дисоціації дорівнює α , то концентрації катіона і аніона дорівнюють αc , а концентрація недисоційованих молекул – $(1-\alpha) \cdot c$; тоді константа дисоціації слабкого електроліту розраховується за рівнянням:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)} \quad (6.8)$$

Методика проведення експерименту

Вимірювання електропровідності розчину електроліту ґрунтується на знаходженні величини його опору електричному струму методом компенсації, тобто порівнянням невідомого опору з відомим. Для того, щоб уникнути поляризації електродів використовують змінний струм та платинові електроди, які характеризуються високою питомою поверхнею і, як наслідок, низькою густиною струму. Схему мосту змінного струму для вимірювання опору розчинів електролітів компенсаційним методом зображено на рис.6.1. Змінюючи опір R_M за допомогою магазину опорів, потрібно досягти такого значення, при якому через осцилограф буде протікати мінімальний струм. Осцилограф дозволяє фіксувати амплітуду змінного струму, квадрат якої відповідає інтенсивності, тому мінімальна амплітуда відповідає мініимальному значенню змінного струму. Коли досягається мінімальне значення струму, міст врівноважується, і значення опору комірки R_X практично співпадає із значенням R_M .

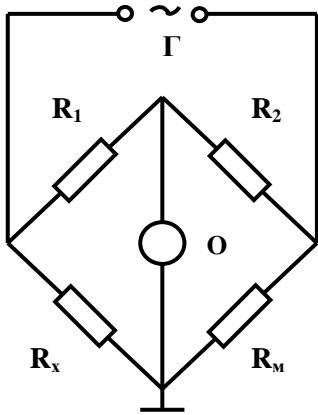


Рис.6.1. Схема мосту змінного струму для вимірювання опору розчинів електролітів: R_M - магазин опорів; R_X - опір розчину, який визначається; O - осцилограф; R_1 R_2 - постійні резистори плечей мосту, які рівні один одному; Γ - генератор змінного струму.



Рис.6.2. Електродна комірка для вимірювання електропровідностей розчинів.

Слід відзначити, що вимірювання параметрів електродів, які необхідні для розрахунку питомої електропровідності за рівнянням (6.1), важко здійснити. Крім того, величина опору розчину залежить від форми електродної комірки (рис.6.2), від об'єму розчину, що не обмежений електродами. Площа поверхні, форма, взаємне розташування електродів та розміри комірки характеризуються *сталюю комірки* k . Враховуючи вищесказане, рівняння (6.1) буде мати вигляд :

$$\rho = k / R. \quad (6.9)$$

Як правило, стали комірки визначають, використовуючи відомі значення питомих електропровідностей стандартних розчинів електролітів, найчастіше це розчини КСІ.

Послідовність виконання роботи

1. Готують у мірних колбах по 100 мл декількох розчинів оцтової кислоти у воді різної концентрації. Кількість розчинів та концентрація вказується викладачем. Розчини термостатують впродовж 10–15 хв.

2. Вимірювання опору здійснюють, починаючи із найбільш розведеного розчину. Це дозволяє не промивати електроди водою після кожного вимірювання, а тільки споліскувати тим розчином, який потрібно вимірювати. Комірку з електродами спочатку промивають невеликою кількістю вимірюваного розчину, потім розчин заливають у комірку, так, щоб його рівень щоразу був однаковим і перевищував на 3 – 5 мм верхній край електродів.

3. За допомогою моста змінного струму (рис.6.1) здійснюють вимірювання опору кожного розчину оцтової кислоти (шуканому опору повинна відповідати мінімальна амплітуда змінного струму, що фіксується за допомогою осцилографу). Результати заносять у табл.6.1.

Таблиця 6.1

Результати вимірювання електропровідності рочинів

Концентрація розчину, моль·л ⁻¹	Опір розчину, Ом	κ , См·см ⁻¹	λ , См·см ² ·моль ⁻¹	α	$K_{\text{дис}}$

4. Для визначення сталої комірки необхідно виміряти опір стандартного 0,02 н розчину КСІ. Електродну комірку промивають дистильованою водою і два – три рази розчином КСІ. Потім у

комірку наливають 0,02 н розчин KCl, щоб рівень розчину перевищував на 3 – 5 мм верхній край електродів. Здійснюють вимірювання опору розчину, записують його у таблицю 6.1. Після закінчення вимірювань комірку та електроди ретельно промивають і заповнюють дистильованою водою.

Обробка результатів

1. Розраховують сталу комірки за рівнянням (6.9). Необхідні значення питомої електропровідності 0,02 н розчину KCl за різних температур наведено у табл.6.2.

Таблиця 6.2

Питома електропровідність 0,02 н KCl при різних температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$\kappa, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$\kappa, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
10	0,1994	0,001994	24	0,2712	0,002712
12	0,2093	0,002093	26	0,2819	0,002819
14	0,2193	0,002193	28	0,2927	0,002927
16	0,2294	0,002294	30	0,3036	0,003036
18	0,2397	0,002397	32	0,3146	0,003146
20	0,2501	0,002501	34	0,3256	0,003256
22	0,2606	0,002606	36	0,3368	0,003368

2. Визначивши сталу комірки, розраховують питому електропровідність кожного розчину оцтової кислоти за рівнянням (6.9).

3. Розраховують еквівалентну електропровідність кожного розчину оцтової кислоти за рівнянням (6.4). Граничну еквівалентну електропровідність для відповідної температури вимірювання знаходять за рівнянням (6.5), використовуючи довідникові дані про граничні рухливості іонів у водних розчинах [5].

4. Визначають ступінь дисоціації та константу електролітичної дисоціації для кожної концентрації слабого електроліту за рівняннями (6.6) і (6.8), відповідно. Розраховану константу дисоціації порівнюють із літературними даними і знаходять довірчий інтервал для середнього значення $K_{\text{дис}}$.

5. Будують графічні залежності питомої та еквівалентної електропровідності, а також ступеню дисоціації розчину оцтової кислоти від концентрації.

Література

1 Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко, та ін. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор. 92–96.

2. Практические работы по физической химии / под редакцией К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А. М. Пономарева. – 4-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 400 с. // Стор. 180-194.

3 Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: учебное пособие для химических факультетов университетов. – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с. Глава IV.3, стор.65–69.

4. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с.

5. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя – Л.: Химия, 1974. 200 с.

Контрольні питання

1. Яким чином здійснюється вимірювання значення опору розчинів електролітів?

2. Поясніть, як на основі значень опору розрахувати питому, еквівалентну та молярну електропровідність розчинів (1-1) зарядних та (1-2) зарядних електролітів?

3. Чому для розрахунку питомої електропровідності використовують сталу комірки, а не площу та відстані між електродами?
4. Як визначають сталу комірки?
5. Чому для вимірювання електропровідності використовується змінний струм та платинові електроди?
6. Яким чином залежать від концентрації питома та еквівалента електропровідності слабких електролітів?
7. Поясніть зміну ступеня дисоціації слабого електроліту із ростом його концентрації у водних розчинах.

Лабораторна робота № 6.2

Визначення розчинності та добутку розчинності важкорозчинної солі методом вимірювання електропровідності

Мета роботи. Визначити розчинність, добуток розчинності погано розчинної солі за певної температури і порівняти з величиною, наведеною в довіднику.

Теоретичні відомості

(N.B.! Спочатку слід ознайомитись із теоретичними відомостями до роботи **6.1**).

Добуток розчинності – це добуток активностей іонів малорозчинних сполук. Добуток активностей можна замінити добутком концентрацій, оскільки при малих значеннях концентрацій вони чисельно співпадають із активностями. У загальному випадку для солі $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ добуток розчинності дорівнює:

$$DP = a_{M^{z+}}^{\nu_+} \cdot a_{A^{z-}}^{\nu_-} \approx c_{M^{z+}}^{\nu_+} \cdot c_{A^{z-}}^{\nu_-} = (\nu_+ S)^{\nu_+} \cdot (\nu_- S)^{\nu_-}, \quad (6.10)$$

де S –розчинність солі (моль·л⁻¹).

Оскільки нормальність N електроліту типу $M_{v_+}A_{v_-}$ пов'язана із його молярністю c рівнянням

$$N = v_+ z_+ c = v_- |z_-| c, \quad (6.11)$$

то рівняння зв'язку між питомою κ та еквівалентною λ електропровідностями солі (6.4) можна записати в такому вигляді:

$$\lambda = \frac{1000}{v_+ z_+ S} \kappa = \frac{1000}{v_- |z_-| S} \kappa \quad (6.12)$$

Розглянемо випадок малорозчинної солі, яка дисоціює на іони однакового заряду ($z_+ = |z_-| = z$):



Добуток розчинності в цьому разі записується як:

$$DP \approx c_{\pm}^2 = S^2, \quad (6.14)$$

де S – розчинність солі (моль·л⁻¹), а рівняння (3) набуває наступного вигляду:

$$\lambda = \frac{1000}{z \cdot S} \kappa \quad (6.15)$$

Для малорозчинних солей насичений розчин настільки розведений, що його еквівалентна електропровідність (λ) мало відрізняється від свого граничного значення (λ_0). Величину λ_0 можна обчислити за **законом Кольрауша** як суму еквівалентних електропровідностей окремих іонів: $\lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$. Таким чином, знаючи величину λ_0 і визначаючи дослідним шляхом питому електропровідність важкорозчинної солі $\kappa_{\text{сіль}}$, можна розрахувати розчинність за рівнянням:

$$S = \frac{1000}{z(\lambda_{M^{z+}}^0 + \lambda_{A^{z-}}^0)} \kappa_{\text{сіль}} \quad (6.16)$$

Потрібно брати до уваги те, що електропровідність таких розведених розчинів є невеликою і зіставною з електропровідністю чистої води. Тоді величину $\kappa_{\text{сіль}}$ розраховують як різницю:

$$\kappa_{\text{сіль}} = \kappa_{\text{р-н}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (6.17)$$

де $\kappa_{\text{р-н}}$ – питома електропровідність досліджуваного розчину, а $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ – питома електропровідність води.

Електропровідність вимірюють за допомогою містка Кольрауша (рис.6.1). Вимірювання електропровідності розчину електроліту ґрунтується на знаходженні величини його опору методом компенсації, тобто порівнянням невідомого опору з відомим. Сталу комірки k визначають, користуючись експериментально вимірним значенням опору R_{KCl} стандартного розчину KCl та довідниковим значенням його питомої електропровідності κ_{KCl} :

$$k = \kappa_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}} \quad (6.18)$$

Послідовність виконання роботи

1. Для визначення сталої електродної комірки (k) вимірюють опір стандартного розчину електроліту (0,02 н KCl). У комірку для вимірювання електропровідності, яку попередньо промито дистильованою водою і 2 – 3 рази розчином KCl, наливають 20 – 40 мл розчину 0,02 н KCl. Рівень розчину KCl у посудині повинен перевищувати на 3 – 5 мм верхній край електродів. Через ~10 хв після заповнення посудини приступають до вимірювань. Посудину підключають до схеми і визначають величину опору, що відповідає мінімальному значенню амплітуди змінного струму, що фіксується за допомогою осцилографа. Отримане значення R_{KCl} заносять у

таблицю 6.3. Після закінчення вимірювань розчин KCl виливають, а посудину старанно промивають.

2. Для визначення електропровідності води беруть двічі перегнану, перекип'ячену воду ($\kappa_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), заливають її в посудину і через ~ 10 хв проводять вимірювання опору. Отримане значення $R_{\text{H}_2\text{O}}$ заносять у таблицю.

3. Невелику кількість (~ 3 г) мало розчинної сполуки, вказаної викладачем, ретельно розтирають у ступці й переносять у колбу, де промивають декілька разів дистильованою водою, електропровідність якої визначено раніше.

4. Промиту сіль заливають дистильованою водою і через 10 – 15 хв розчин злегка струшують, невелику порцію каламутного, але без осаду, розчину переносять у вимірювальну посудину. Дочекавшись, коли розчин стане прозорим, проводять вимірювання його опору.

5. З осаду, що залишився в колбі, зливають воду, додають нову порцію дистильованою води і через 10 – 15 хв повторюють попередню операцію. Ці операції оновлення розчину проводять 7–10 разів до встановлення сталого значення опору. При цьому відмиваються розчинні домішки електролітів, які підвищують електропровідність розчину малорозчинної солі. Експериментальні дані з опору заносять у таблицю 6.3:

Таблиця 6.3

Результати вимірювання електропровідності розчинів

	$R, \text{ Ом}$	$\kappa, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$
Вода		
Розчин KCl		—
Розчин солі 1.		
2.		

...		
-----	--	--

Обробка результатів

1. Сталу посудини k розраховують за рівнянням (6.18). Значення питомої електропровідності розчину KCl за різних температур наведено у роботі 6.1 (Табл.6.2).

2. Користуючись отриманим значенням сталої посудини, за рівнянням, аналогічним до (6.18), розраховують питомі електропровідності води та розчину солі (для розчину солі для обчислень беруть останні, тобто ті, що вже далі не змінювались, значення опору).

3. За формулами (6.17) та (6.16) розраховують питому електропровідність та розчинність важкорозчинної солі. Значення еквівалентних електропровідностей іонів беруть з довідника [5].

4. На основі розчинності розраховують значення ДР для досліджуваної малорозчинної сполуки. Отримане значення порівнюють із довідниковими даними.

Література

1 Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: учебное пособие для химических факультетов университетов. – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с. // Глава IV.3, стр.65–69.

2. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с.

3. Практические работы по физической химии / под редакцией К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А. М. Пономарева. – 4-е изд., перераб. и доп. –Л.: Химия, 1982. –400 с. // Стор. 180–194.

4. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор. 96–99.

5. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1974. 200 с.

Контрольні питання

1. Яким чином здійснюється вимірювання значення опору розчину малорозчинної сполуки?
2. Поясніть, як на основі значень опору розрахувати питому, еквівалентну та молярну електропровідність розчину малорозчинної сполуки.
3. Чому здійснюють багатократне промивання малорозчинної сполуки дистильованою водою?
4. Як змінюється опір розчину над малорозчинною сполукою при багатократному промиванні дистильованою водою?
5. В яких випадках активності у ДР не співпадають із концентраціями відповідних іонів?
6. Як впливають на розчинність малорозчинних сполук температура та наявність сильних електролітів у розчині?

Лабораторна робота № 6.3

Визначення чисел переносу іонів у розчинах електролітів

Мета роботи. Визначити числа переносу іонів H^+ і SO_4^{2-} у водному розчині сірчаної кислоти.

Теоретичні відомості

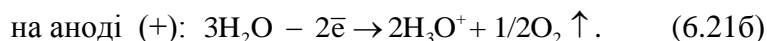
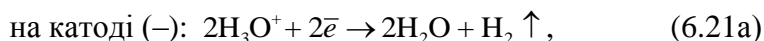
При проходженні через розчин електроліту постійного електричного струму на катоді відбувається відновлення, на аноді – окиснення речовин, присутніх у розчині. Цей процес називається *електролізом*. Згідно із *законом Фарадея* маса речовини m (г), що відновилась або окислилась на електроді є пропорційною загальній кількості електрики Q (Кл), що пройшла через розчин електроліту:

$$m = \frac{Q}{F} \cdot \frac{M}{z} = \frac{I\tau}{F} \cdot E. \quad (6.19)$$

де I – сила струму (А); τ – час (сек), F – число Фарадея, $F = 96485$ Кл·моль⁻¹, M (г·моль⁻¹) – молярна маса речовини, z – число електронів, що беруть участь в електрохімічному перетворенні однієї формульної одиниці речовини на одному з електродів, E (г·моль·екв⁻¹) – еквівалентна маса речовини. Поділивши рівняння (1) на еквівалентну масу отримуємо формулу для знаходження кількості еквівалентів перетвореної внаслідок електролізу речовини $n_{\text{екв}}$:

$$n_{\text{екв}} = \frac{Q}{F} = \frac{I\tau}{F}. \quad (6.20)$$

При електролізі розчину сірчаної кислоти на електродах відбуваються такі процеси:



Тобто, іони SO_4^{2-} не беруть участі в окисно-відновних процесах на електродах. Проте, вони переносять електричний струм. Переніс електрики в розчині сірчаної кислоти під час електролізу здійснюється іонами H_3O^+ і SO_4^{2-} . Вони рухаються з різними швидкостями, тому кожен вид іонів переносить в розчині неоднакову частку струму (зауважте, що через кожен електрод при цьому проходить однакова кількість електрики).

Відомо, що *густина струму j* (тобто струм через переріз електроліту одиничної площі), який переноситься іонами певного типу під дією електричного поля з *градієнтом потенціалу $\text{grad}\varphi$* (градієнт потенціалу – фактично, те ж саме, що й напруженість поля) становить:

$$j_i = z_i c_i u_i F \cdot \text{grad} \varphi = z_i c_i \lambda_i \cdot \text{grad} \varphi, \quad (6.22)$$

де z_i – заряд i -го іону, c_i – його концентрація (моль·л⁻¹), u_i – **абсолютна швидкість** (тобто швидкість руху іону в м·с⁻¹ при напруженості поля 1 В·м⁻¹), λ_i – **еквівалентна електропровідність (рухливість)** іона. Тут враховано, що $\lambda_i = u_i F$

Густина струму, який переноситься катіонами (j_+) та аніонами (j_-), відповідно становить:

$$j_+ = z_+ c_+ \lambda_+ \cdot \text{grad} \varphi, \quad (6.23 \text{ а})$$

$$j_- = z_- c_- \lambda_- \cdot \text{grad} \varphi, \quad (6.23 \text{ б})$$

де z_+ , z_- , c_+ , c_- – це заряди та молярні концентрації катіонів та аніонів, відповідно.

Частку електричного струму, що переноситься іонами певного виду, називають **числом переносу даного іона**, катіона (t_+) або аніона (t_-). Згідно з цим визначенням та враховуючи (5), можемо записати:

$$t_+ = \frac{j_+}{j_+ + j_-} = \frac{\lambda_+ z_+ c_+}{\lambda_+ z_+ c_+ + \lambda_- z_- c_-} \quad (6.24 \text{ а})$$

$$t_- = \frac{j_-}{j_+ + j_-} = \frac{\lambda_- z_- c_-}{\lambda_+ z_+ c_+ + \lambda_- z_- c_-}. \quad (6.24 \text{ б})$$

Врахуємо, що з умови електронейтральності розчину випливає, що $z_+ c_+ = z_- c_-$, і отримаємо остаточний вираз для розрахунку чисел переносу:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{та} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (6.25)$$

Сума чисел переносу катіона та аніона дорівнює одиниці $t_+ + t_- = 1$.

Числа переносу іонів в розчинах залежать від їх розмірів, від щільності сольватної оболонки та іонної атмосфери, які оточують іон, та ряду інших факторів, які впливають на швидкість руху іонів.

Існує кілька експериментальних методів визначення чисел переносу. В *методі Гітторфа* числа переносу визначають за зміною концентрацій катіонів та аніонів в анодному та катодному просторах електрохімічної комірки, що виникає внаслідок проходження певної кількості електрики через розчин.

Розглянемо застосування методу Гітторфа для визначення чисел переносу у розчині сірчаної кислоти із платиновими електродами. Нехай через електрохімічну комірку, що містить розчин сірчаної кислоти пропустили 1 Фарадей = 96500 Кл електрики. При цьому в катодному просторі зникне 1 еквівалент іонів H^+ за рахунок електрохімічної реакції (3а). Разом з тим, позитивно заряджені іони H^+ надходять у катодний простір, переносячи струм. У відповідності із числом переносу іону в катодний простір надійде t_+ еквівалентів іонів H^+ . Крім того з катодного простору підуть негативно заряджені іони SO_4^{2-} , у відповідності із числом переносу t_- їх кількість зменшиться на t_- еквівалентів.

Сумарний матеріальний баланс в катодному просторі:

по H^+ іонам: зникнення $(1 - t_+) = t_-$ еквівалентів (t_- моль);

по SO_4^{2-} іонам: зникнення t_- еквівалентів ($t_-/2$ моль).

Тобто, внаслідок електролізу кількість сірчаної кислоти у катодному просторі зменшиться на t_- еквівалентів, або на $t_-/2$ моль H_2SO_4 .

В анодному просторі за рахунок електрохімічної реакції (6.21б) виникне 1 еквівалент H^+ , а за рахунок міграції до катоду зникне t_+

еквівалентів іонів H^+ . Крім того, в анодний простір надійде з катодного t_- еквівалентів іонів SO_4^{2-} .

Сумарний матеріальний баланс в анодному просторі:

по H^+ іонам: поява $(1 - t_+) = t_-$ еквівалентів (t_- моль);

по SO_4^{2-} іонам: поява t_- еквівалентів ($t_-/2$ моль).

Тобто, внаслідок електролізу кількість сірчаної кислоти у анодному просторі збільшиться на t_- еквівалентів, або на $t_-/2$ моль H_2SO_4 .

Якщо через електрохімічну комірку пропустити не $1 \text{ Ф} = 96485 \text{ Кл}$, а Q Кл електрики, то зміна кількості молів кислоти у катодному ($\Delta n_{\text{кат}}$) та анодному ($\Delta n_{\text{ан}}$) просторі буде задаватися таким чином:

$$|\Delta n_{\text{кат}}| = |\Delta n_{\text{ан}}| = t_- \cdot \frac{Q}{F} \cdot \frac{1}{2} \quad (6.26)$$

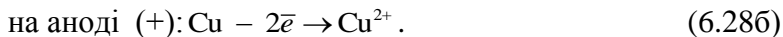
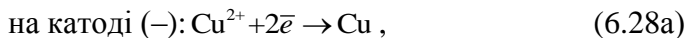
З рівняння (6.26), враховуючи, що $\frac{Q}{F} \cdot \frac{1}{2} = n$ отримуємо формулу для розрахунку числа переносу іону SO_4^{2-} :

$$t_- = \frac{|\Delta n_{\text{кат}}|}{n} = \frac{|\Delta n_{\text{ан}}|}{n}, \quad (6.27)$$

де n – кількість молів кислоти, яка була розкладена під час електролізу.

Методика проведення експерименту

Загальна кількість електрики, що пройшла через розчин, визначається за допомогою кулонометрів. Мідний кулонометр (ваговий) складається з мідних електродів-пластинок, занурених в розчин сульфату міді. На межі поділу електрод – електроліт відбуваються процеси:



Визначення кількості електрики Q (Кл) або e_F (Ф), що пройшла через розчин, проводиться за рівняннями

$$Q = \frac{m}{31,77} \cdot F \quad (6.29a)$$

$$\text{або } e_F = \frac{m}{31,77} , \quad (6.29b)$$

де m – маса міді, яка виділилась на катоді, г; 31,77 – хімічний еквівалент міді, г.

Схему пристрою для визначення чисел переносу іонів наведено на рис.6.3.

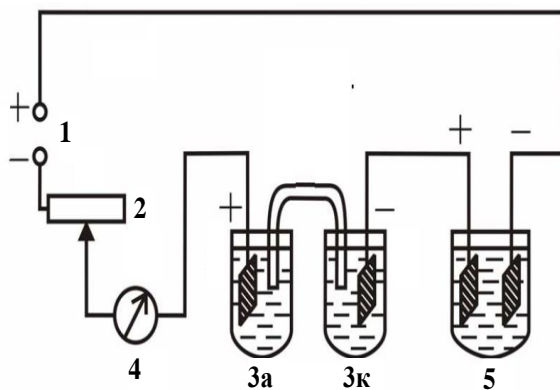


Рис. 6.3. Схема пристрою для визначення чисел переносу іонів:

1 – джерело постійного

струму;

2 – реостат;

3 – електролізер для

визначення чисел переносу ;

3a – анодна посудина,

3к – катодна посудина;

4 – міліамперметр;

5 – мідний кулонометр.

Послідовність виконання роботи

1. Перед початком досліду катод (мідну пластинку) чистять наждачною шкіркою, промивають дистильованою водою та ацетоном, висушують на повітрі і зважують на аналітичних терезах. Отриману масу вказують у звіті.
2. У мідний кулонометр наливають електроліт – розчин такого складу: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 150 г/л; H_2SO_4 – 50 г/л; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 50 г/л.
3. У посудини електролізера наливають по 100 мл 0,05 н H_2SO_4 .
4. Підключають електролізер до пристрою і пропускають струм силою 20 – 40 мА протягом 1–1,5 год. Записують до звіту час початку і закінчення електролізу, а також силу струму.
5. Під час перебігу електролізу визначають початкову концентрацію H_2SO_4 . Для цього 2–3 аліквоти по 10 мл розчину кислоти відтитровують 0,05 н розчином їдкого натру за присутності фенолфталеїну.
6. Після електролізу вимірюють об'єм розчину кислоти в катодній та анодній посудинах, заносять результати до звіту, після чого з цих розчинів відбирають піпеткою по три аліквоти по 10 мл і титрують їх 0,05 н розчином їдкого натру.
7. Експериментальні дані з титрування заносять у таблицю 6.4.
8. Катод мідного кулонометра після промивання і просушування зважують на аналітичних терезах, масу записують у звіті.

Форма звіту

Таблиця 6.4

Результати титрування розчинів сірчаної кислоти в анодному і катодному просторах

№ проби	Об'єм розчину NaOH, що пішов на титрування 10 мл проби, см ³		
	до електролізу	після електролізу	
		анодний шар	катодний шар
1			
2			
3			
середн є			

Час електролізу: початок, год, хв.
кінець, год, хв.
тривалість, хв

Сила струму, мА.

Концентрація розчину NaOH для титрування C_{NaOH} , моль·л⁻¹.

Об'єм шару, см³: катодного $V_{\text{кат}}$
анодного $V_{\text{ан}}$

Маса мідного катоду, г: до електролізу
після електролізу

Маса осадженої міді, г

Обробка результатів

1. **Знаходять** кількість електрики e_F (в фарадеях), що пройшла через розчин, за рівнянням (6.29 б).

2. Тоді кількість молів сірчаної кислоти n , яка розклалася під час електролізу становить:

$$n = \frac{1}{2} e_F \cdot \quad (6.30)$$

Зміни кількості молів кислоти біля аноду або катоду ($\Delta n_{\text{ан}}$ або $\Delta n_{\text{кат}}$) становлять, відповідно:

$$\Delta n_{\text{ан}} = \frac{1/2 (V_{\text{NaOH, після}} - V_{\text{NaOH, до}}) \cdot V_{\text{ан}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3}}{V_{\text{алікв}}};$$

$$\Delta n_{\text{кат}} = \frac{1/2 (V_{\text{NaOH, після}} - V_{\text{NaOH, до}}) \cdot V_{\text{кат}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3}}{V_{\text{алікв}}}, \quad (6.31)$$

де $V_{\text{NaOH, до}}$ і $V_{\text{NaOH, після}}$ – середні об'єми лугу (в см^3), що витрачався на титрування $V_{\text{алікв}}$ розчину H_2SO_4 (в см^3) до і після електролізу; $V_{\text{ан}}$, $V_{\text{кат}}$ – об'єм розчину H_2SO_4 (в см^3) відповідно в анодній та катодній посудинах після електролізу;

C_{NaOH} – концентрація розчину лугу, моль·л⁻¹.

З рівнянь (6.30) та (6.31) отримують остаточне рівняння (6.32) (див. далі) для розрахунку чисел переносу.

3. Обчислюють число переносу t_- іону SO_4^{2-} за анодним простором

$$t_- = \frac{|\Delta n_{\text{ан}}|}{n} = \frac{|(V_{\text{NaOH, після}} - V_{\text{NaOH, до}})| \cdot V_{\text{ан}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3}}{e_F \cdot V_{\text{алікв}}}, \quad (6.32 \text{ а})$$

та за катодним простором

$$t_- = \frac{|\Delta n_{\text{кат}}|}{n} = \frac{|(V_{\text{NaOH, після}} - V_{\text{NaOH, до}})| \cdot V_{\text{кат}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3}}{e_F \cdot V_{\text{алікв}}}, \quad (6.32 \text{ б})$$

4. Обчислюють середнє число переносу аніону SO_4^{2-} t_- , а також число переносу протону, як $t_+ = 1 - t_-$.

Література

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: учебное пособие для химических факультетов университетов. – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с. // Глава IV.3, стр. 69–74.
2. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с. // Розд. 4.2, стор. 70–76.
3. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко та ін. – К.: ВЦ "Київський університет". 1999. – 148 с. // Стор. 99–105
4. Практические работы по физической химии / под редакцией К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А. М. Пономарева. – 4-е изд., перераб. и доп. –Л.: Химия, 1982. –400 с. // Стор. 180–194.

Контрольні питання

1. Поясніть принцип дії мідного кулонометру (вагового).
2. Сформулюйте закони Фарадея для електролізу.
3. Які процеси відбуваються на катоді та аноді при електролізі водного розчину сульфатної кислоти?
4. Що означає термін “числа переносу”, які експериментальні методи їх визначення вам відомі?
5. Що означають терміни ”абсолютна швидкість” та ”рухливість іону”?
6. У чому полягає застосування методу Гітторфа для визначення чисел переносу у розчині сірчаної кислоти?
7. Що можна сказати про величину числа переносу протону в розчині сірчаної кислоти?