

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**Донбаська державна машинобудівна академія**

**О.Є. Поляков, А.П. Авдєєнко, А.А. Кузнєцов**

**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ**  
**з дисципліни**  
**«ФІЗИЧНА ХІМІЯ**  
**ТА АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ**  
**МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА»**

**для студентів металургійних  
спеціальностей**

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України  
як навчальний посібник  
для студентів вищих учбових закладів  
металургійних спеціальностей

Краматорськ 2006

**ББК 24.5**  
**УДК 543 + 544**  
**П – 54**

**РЕЦЕНЗЕНТИ:** Бурмістров К.С., д.х.н, професор, Український державний хіміко-технологічний університет;  
Гетьман Є.І., д.х.н, професор, Донецький державний університет;

Поляков О.Є., Авдєєнко А.П., Кузнєцов А.А.

П – 54 Лабораторний практикум з дисципліни «Фізична хімія та аналітичний контроль металургійного виробництва» для студентів металургійних спеціальностей. – Краматорськ: ДДМА, 2006. – 212 с.

ISBN 5-7763-2681-8

Наведено опис вісімнадцяти лабораторних робіт з фізичної хімії та чотирьох лабораторних робіт з аналітичного контролю металургійного виробництва. У кожній роботі подані короткі теоретичні відомості, вказівки до виконання досліду, обробки результатів, оформлення звітів та контрольні питання.

Рекомендовано

Міністерством освіти і науки України  
як навчальний посібник для студентів  
вищих учбових закладів  
Лист №14/18.2-69 від 13.01.2003 р.

Затверджено

Вченою радою Донбаської державної  
машинобудівної академії  
Протокол № 2 від 31.10.2002 р.

ISBN 5-7763-2681-8

ББК 24.5  
© О.Є. Поляков, А.П. Авдєєнко,  
А.А. Кузнєцов, 2006  
© ДДМА, 2006

## ЗМІСТ

Загальна частина .....	4
1 Робота 1 Визначення теплоємності металу .....	4
2 Робота 2 Визначення теплоти розчинення солі .....	14
3 Робота 3 Визначення ентропії міді .....	24
4 Робота 4 Термічний аналіз сплавів .....	32
5 Робота 5 Визначення теплоти випаровування рідини .....	43
6 Робота 6 Визначення константи рівноваги реакції .....	50
7 Робота 7 Визначення теплоти утворення твердого розчину .....	57
8 Робота 8 Визначення розчинності твердої речовини .....	64
9 Робота 9 Визначення верхньої критичної температури розчинення.....	70
10 Робота 10 Визначення коефіцієнту розподілу третього компоненту між двома рідинами .....	78
11 Робота 11 Визначення молекулярної маси речовини криоскопічним методом .....	84
12 Робота 12 Визначення ступеню та константи дисоціації оцтової кислоти.....	91
13 Робота 13 Визначення розчинності карбонату кальцію.....	99
14 Робота 14 Визначення електрорушійної сили гальванічного елемента .....	103
15 Робота 15 Визначення електродного потенціалу .....	113
16 Робота 16 Визначення константи швидкості хімічної реакції....	122
17 Робота 17 Визначення енергії активації хімічної реакції.....	127
18 Робота 18 Адсорбція оцтової кислоти активованим вугіллям...	135
19 Робота 19 Специфічні реакції деяких іонів.....	143
20 Робота 20 Визначення вмісту заліза у залізному дроті.....	155
21 Робота 21 Визначення вмісту карбонату і бікарбонату натрію при їхній сумісній присутності.....	165
22 Робота 22 Визначення вмісту нікелю в сталях фотоколориметричним методом.....	178

23 Робота 23 Потенціометричне визначення вмісту марганцю в сталях.....	18
	8
24 Робота 24 Визначення вмісту вуглецю в сталях.....	20
	1
Література.....	20
	7

## ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

Лабораторні роботи з фізичної хімії проводяться з метою вивчення сучасних методів дослідження хімічних процесів, ознайомлення з будовою та роботою приладів та устаткування.

Під час створення практикуму були використані матеріали найбільш поширених підручників, практикумів та монографій. Частина лабораторних робіт наведена з використанням експериментальних даних для металургійних систем.

В наведених лабораторних роботах використано сучасну науково-технічну термінологію та одиниці вимірювання. Викладання теоретичного матеріалу несе конспективний характер, не замінює та не дублює лекцій і є лише приблизним орієнтиром для підготовки до опитування. Так, наприклад, не наведено виведення формул, деякі поняття та визначення.

Перед виконанням роботи студент повинен ознайомитися з теоретичним матеріалом за підручником та конспектом, накреслити необхідні таблиці для фіксування експериментальних даних та схему устаткування. Після перевірки знань шляхом опитування студент виконує роботу, обробляє дослідні результати, складає наприкінці заняття звіт.

На першому занятті студенти знайомляться з правилами безпеки при роботі в хімічній лабораторії, з порядком проведення дослідів, оформлення

звітів з лабораторної роботи та ін.

## **1 РОБОТА 1**

### **ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОЄМНОСТІ МЕТАЛУ**

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з уявленням про теплоємність.
- 2 Ознайомлення з калориметричним методом визначення теплоємності речовини.
- 3 Визначення теплоємності заліза.

#### **1.1 Короткі теоретичні відомості**

Системою зветься тіло або сукупність тіл, які можуть енергетично взаємодіяти між собою та іншими тілами, фізично або подумки відокремлені від навколишнього середовища. Прикладом системи може бути будь-який макроскопічний об'єкт: шматок металу, посудина з газом, стакан з розчином солі та ін. Стан системи визначається сукупністю усіх фізичних та хімічних властивостей. Величина, що кількісно характеризує стан системи, зветься параметром стану системи (тиск, температура, густина, внутрішня енергія тощо).

Всяка зміна параметрів системи називається процесом. Термодинамічною ознакою процесу може бути зміна температури, зміна внутрішньої енергії, тепловий ефект тощо.

Внутрішня енергія системи – це загальний запас енергії складових часток системи, включаючи енергію поступального, обертального та коливального рухів атомів, молекул, іонів; енергію електронів, енергію атомних ядер, елементарних часток та інше, виключаючи потенційну та кінетичну енергію усієї системи як цілого.

Внутрішня енергія залежить від об'єму та температури, є функцією стану системи. Перехід системи з одного стану до іншого супроводжується

зміною внутрішньої енергії:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (1.1)$$

де  $\Delta U$  – зміна внутрішньої енергії системи;  $U_1$  – внутрішня енергія системи в початковому стані;  $U_2$  – внутрішня енергія системи в кінцевому стані.

Ентальпія дорівнює сумі внутрішньої енергії та добутку об'єму на тиск:

$$H = U + PV, \quad (1.2)$$

де  $H$  – ентальпія системи;  $U$  – внутрішня енергія системи;  $P$  – зовнішній тиск;  $V$  – об'єм системи.

Ентальпія залежить від тиску та температури, є функцією стану системи. За сталостю тиску ( $P = \text{const}$ ) зміна ентальпії системи визначається рівнянням

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad (1.3)$$

де  $\Delta H$  – зміна ентальпії системи;  $\Delta U$  – зміна внутрішньої енергії системи;  $P$  – зовнішній тиск;  $\Delta V$  – зміна об'єму системи.

Термодинамічні процеси відбуваються з виділенням або з поглиненням теплоти. З першого закону термодинаміки випливає, що поглинена системою теплота витрачається на збільшення внутрішньої енергії та на роботу, яка здійснюється системою:

$$q = \Delta U + W, \quad (1.4)$$

де  $q$  – теплота, що поглинена системою;  $\Delta U$  – збільшення внутрішньої енергії системи;  $W$  – робота, яка здійснена системою.

У термодинаміці теплоту, що поглинена системою, вважають додатною, а теплоту, що виділена системою – від'ємною. Роботу, виконану системою, вважають додатною, а роботу, виконану над системою – від'ємною.  $\Delta U$  вважають додатною, якщо внутрішня енергія системи збільшується, та від'ємною, якщо внутрішня енергія системи зменшується.

Кількість теплоти, що поглинена речовиною під час нагрівання, мож-

на обчислити за формулою

$$q = \bar{C}(T_2 - T_1), \quad (1.5)$$

де  $q$  – кількість теплоти, що поглинена речовиною при підвищенні температури від  $T_1$  до  $T_2$ ;  $\bar{C}$  – середня теплоємність речовини в інтервалі температур від  $T_1$  до  $T_2$ ;  $T_1$  – початкова температура;  $T_2$  – кінцева температура.

Теплоємністю системи називається кількість теплоти, поглинена системою при підвищенні її температури на один градус (або один кельвін).

Теплоємність одного кілограму речовини називається питомою теплоємністю, а теплоємність одного молю речовини – мольною теплоємністю. Співвідношення між мольною та питомою теплоємностями визначається рівнянням

$$C = \frac{cM}{1000}, \quad (1.6)$$

де  $C$  – мольна теплоємність речовини, Дж/(моль·К);  $c$  – питома теплоємність речовини, Дж/(кг·К);  $M$  – мольна маса речовини, г/моль.

Теплоємність речовини, яка відповідає нескінченно малій зміні температури, називається істинною теплоємністю і визначається рівнянням

$$C = \frac{\delta q}{dT}, \quad (1.7)$$

де  $\delta q$  – нескінченно мала кількість теплоти;  $dT$  – нескінченно мала зміна температури.

Середня теплоємність – теплоємність у відносно великому температурному інтервалі, тобто теплоємність, яка відповідає зміні температури на конкретну величину. У даному інтервалі  $T_1 \dots T_2$  середня теплоємність вважається сталою:

$$\bar{C} = \frac{q}{T_2 - T_1} \quad (1.8)$$

Теплоємність речовини залежить від природи речовини, температури,

а також від умов нагрівання.

Теплоємність при сталому об'ємі ( $V = \text{const}$ ) називають ізохорною теплоємністю та позначають як  $C_v$ , а теплоємність при сталому тиску ( $P = \text{const}$ ) називають ізобарною та позначають як  $C_p$ .

В ізохорних умовах ( $V = \text{const}$ ) поглинена теплота витрачається лише на збільшення внутрішньої енергії речовини, а в ізобарних умовах ( $P = \text{const}$ ) поглинена енергія витрачається на збільшення внутрішньої енергії та роботу проти зовнішнього тиску внаслідок збільшення об'єму речовини під час нагрівання. Ця робота проти зовнішнього тиску потребує додаткової кількості теплоти. Тому ізобарна теплоємність завжди більше ніж ізохорна, тобто  $C_p > C_v$ .

Співвідношення між ізобарною та ізохорною теплоємностями для одного моля ідеального газу визначається рівнянням

$$C_p = C_v + R, \quad (1.9)$$

де  $C_p$  – мольна ізобарна теплоємність ідеального газу;  $C_v$  – мольна ізохорна теплоємність ідеального газу;  $R$  – універсальна газова стала.

Залежність мольної ізобарної теплоємності від температури відображається рівнянням

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_{-2} T^{-2}, \quad (1.10)$$

де  $a_0, a_1, a_2, a_{-2}$  – сталі, що залежать від природи речовини, їх значення для конкретних речовин наведено в довідниках з фізичної хімії.

Наприклад, для заліза це рівняння має вигляд:

$$C_{p(\text{Fe})} = 14,11 + 29,73 \cdot 10^{-3} T + 1,8 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (1.11)$$

За допомогою цього рівняння можна обчислити мольну ізобарну теплоємність заліза за даної температури.

Середню теплоємність речовини для певного інтервалу температур можна обчислити за рівнянням



$$\bar{C}_P = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad (1.12)$$

де  $\bar{C}_p$  – середня ізобарна теплоємність;  $C_p$  – істинна ізобарна теплоємність, відображена рівнянням (1.10).

Теплоємності ідеального газу  $C_p$  та  $C_v$  не залежать від природи газу та температури в інтервалі 300...400 К, а залежать лише від складу молекул газу.

Для визначення теплоємності металів широко застосовують калориметричний метод, який полягає в тому, що тіло нагрівають до певної температури, а потім занурюють його в калориметр з певною кількістю води. При цьому вода нагрівається, а тіло охолоджується, поки їх температури не зрівняються.

Кількість теплоти, поглинена калориметром від тіла, що досліджується, дорівнює

$$q_1 = K(t_k - t_n), \quad (1.13)$$

де  $K$  – стала калориметра;  $t_n$  – початкова температура калориметра;  $t_k$  – кінцева температура калориметра.

Сталою калориметра називається кількість теплоти, поглинена приладом при підвищенні його температури на один градус. Звичайно величина сталої калориметра визначається експериментально.

З іншого боку, кількість теплоти, що віддана тілом калориметру, дорівнює

$$q_2 = \bar{C}m(t - t_k), \quad (1.14)$$

де  $\bar{C}$  – середня питома теплоємність тіла, що досліджується, Дж/(г·К);  $m$  – маса тіла, що досліджується, г;  $t$  – початкова температура тіла, °С;  $t_k$  – кінцева температура тіла та калориметру, °С.

Із закону збереження та перетворення енергії ясно, що кількість теп-

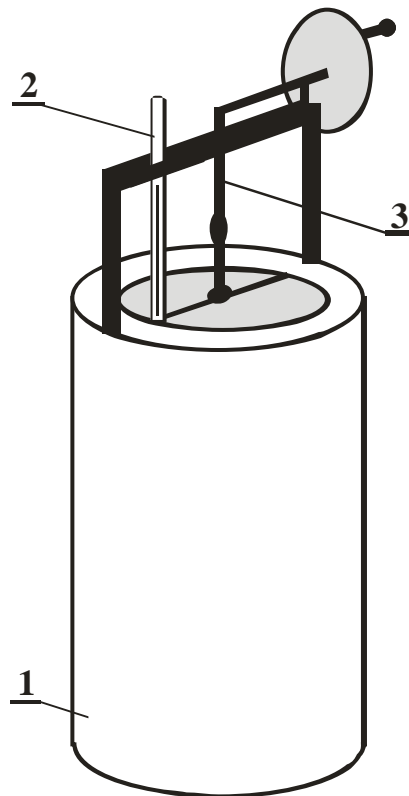
лоти, яка віддана тілом калориметру, дорівнює кількості теплоти, що одержана калориметром:  $q_1 = q_2$ , тобто  $K(t_k - t_n) = \bar{c}m(t - t_k)$ .

Таким чином середня питома теплоємність тіла, що досліджується, дорівнює

$$\bar{c} = \frac{K(t_k - t_n)}{m(t - t_k)}, \quad (1.15)$$

де  $K$  – стала калориметра, Дж/К (її значення написано на оболонці калориметра);  $t_n$  – початкова температура калориметра (останній відлік початкового періоду), °С;  $t_k$  – кінцева температура калориметра (останній відлік головного періоду), °С;  $t$  – початкова температура тіла, що досліджується (температура водяного термостату, в якому нагрівалося тіло), °С;  $m$  – маса тіла, кг.

## 1.2 Калориметр



1 – оболонка калориметра; 2 – передатний механізм з мішалкою; 3 – термометр

Рисунок 1.1 – Калориметр КЛ–І

Калориметр КЛ–1 (рис. 1.1) використовують для визначення теплоти

згорання палива, але його можна використати також для визначення теплоємності металів. Оболонка калориметра – це бак з подвійними стінками та подвійним дном, наповнений повітрям. На оболонці калориметра встановлено кронштейн, на якому закріплено механізм, що рухає мішалку. Калориметрична посудина – це тонкостінний металевий стакан, заповнений дистильованою водою. Він встановлюється в оболонку калориметра на спеціальну теплоізолюючу підставку.

### 1.3 Проведення досліду

Залізний еталон зважують на технохімічних терезах з точністю 0,01 г, після чого його на 5 – 10 хвилин занурюють у водяний термостат, температура якого 75...90°C.

У калориметричну посудину за допомогою мірного циліндру наливають 2 літра дистильованої води. Посудину встановлюють в оболонку калориметра, закріплюють мішалку, перевіряють її, обертаючи вручну маховичок мішалки. Мішалка повинна вільно рухатися, не чіпляючи стінок калориметричної посудини.

Встановлюють термометр з точністю виміру 0,01 °С, накривають калориметр кришкою. Обертають маховичок мішалки. Під час руху мішалки її верхня пластина не повинна виринати з води.

Калориметричний дослід розпочинають через 2 – 3 хвилини після пуску мішалки. Дослід складається з трьох періодів: початкового, призначеного для визначення початкової температури; головного, під час якого відбувається тепловіддача від залізного еталона до калориметра; кінцевого, який призначено для визначення кінцевої температури досліду.

Переконавшись в тому, що зміна температури у калориметрі відбувається рівномірно, вмикають секундомір та роблять перший відлік температури. Відлік показань термометра та їх запис до таблиці 1.1 проводять кожні 30 секунд протягом 2...2,5 хвилин.

Таблиця 1.1 – Відліки за термометром

Перію-	Час, хв	Почат-	Кінцева	Зміна
--------	---------	--------	---------	-------

ди	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	кова температура $t_n$ , °C	температура $t_k$ , °C	температури, $\Delta t$ , °C
Початковий									
Головний									
Кінцевий									

Після п'ятого відліку початкового періоду занурюють залізний еталон у калориметричну посудину, заносять температуру водяного термостату до таблиці 1.2, накривають калориметр кришкою, вмикають мішалку та продовжують відліки температури в головному періоді кожні 30 секунд.

Головний період вважається закінченим тоді, коли стабілізується температура. Показання термометру заносять до таблиці 1.1.

У кінцевому періоді роблять 5 відліків, які вносять до таблиці 1.1. На цьому калориметричний дослід вважається закінченим. Відкривають кришку калориметра, виймають термометр, мішалку, залізний еталон, виливають воду з калориметричної посудини.

Таблиця 1.2 – Початкові та дослідні дані для визначення теплоємності заліза

Показник, його позначення	Одиниці вимірювання	Чисельне значення
Стала калориметра <b>K</b>	Дж/К	<b>K</b> =
Маса залізного еталона <b>m</b>	кг	<b>m</b> =
Температура залізного еталона (водяного термостата), <b>t</b>	°C	<b>t</b> =
Початкова температура калориметра, <b>t<sub>n</sub></b>	°C	<b>t<sub>n</sub></b> =
Кінцева температура калориметра, <b>t<sub>k</sub></b>	°C	<b>t<sub>k</sub></b> =
Зміна температури калориметра, <b>Δt</b>	°C	<b>Δt</b> =

## 1.4 Порядок оформлення звіту

- 1 Коротко записати виконання досліду.
- 2 Заповнити таблицю 1.1 даними досліду.
- 3 Заповнити таблицю 1.2 початковими та дослідними даними.
- 4 Обчислити експериментальне значення середньої питомої теплоємності заліза за формулою (1.15).
- 5 Обчислити абсолютну помилку досліду за формулою

$$\Delta \bar{c}_p = \bar{c}_{p(\text{експ})} - \bar{c}_{p(\text{теор})} , \quad (1.16)$$

де  $\bar{c}_{p(\text{експ})}$  – середня питома теплоємність заліза, знайдена експериментальним шляхом за формулою (1.15);

$\bar{c}_{p(\text{теор})}$  – середня питома теплоємність заліза, визначена за рівняннями (1.11) та (1.6),  $\bar{c}_{p(\text{теор})} = 458,9 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ .

- 6 Обчислити відносну помилку досліду за формулою

$$\% \Delta \bar{c}_p = \frac{100 \cdot \Delta \bar{c}_p}{\bar{c}_{p(\text{теор})}} . \quad (1.17)$$

## 1.5 Контрольні питання

- 1 Що називається системою? Навести приклади.
- 2 Що таке параметр стану системи? Навести приклади.
- 3 Що таке процес? Вказати деякі параметри процесу.
- 4 Що відображає внутрішня енергія системи та від яких параметрів системи вона залежить?
- 5 Що таке ентальпія системи, від яких параметрів системи вона залежить?
- 6 Навести рівняння першого закону термодинаміки.
- 7 Що відображає теплоємність?

- 8 Що таке істинна теплоємність?
- 9 За допомогою якого рівняння можна обчислити середню теплоємність речовини?
- 10 Що відображає мольна теплоємність?
- 11 Що відображають ізохорна та ізобарна теплоємності?
- 12 Чому ізобарна теплоємність завжди більше ізохорної теплоємності?
- 13 Чому дорівнює різниця між ізобарною та ізохорною теплоємностями ідеального газу?
- 14 Яким рівнянням відображується залежність теплоємності речовини від температури?
- 15 На чому засновано калориметричний метод визначення теплоємності?
- 16 З яких періодів складається калориметричний метод визначення теплоємності?
- 17 Що відображає стала калориметра?

## **2 РОБОТА 2**

### **ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ РОЗЧИНЕННЯ СОЛІ**

#### Мета роботи

- 1 Ознайомлення з основними поняттями термохімії.
- 2 Ознайомлення з калориметричним методом визначення теплоти розчинення солі.
- 3 Визначення теплоти розчинення кристалогідрату  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .
- 4 Визначення теплоти розчинення безводної солі  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .
- 5 Визначення теплоти гідратації гідрофосфату натрію  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

#### **2.1 Короткі теоретичні відомості**

Хімічні процеси та велика кількість фізичних процесів відбуваються з

виділенням або поглинанням теплоти. Процеси, що відбуваються з виділенням теплоти, зветься екзотермічними, наприклад, кристалізація, горіння палива, окислення металів та ін. Процеси, що відбуваються з поглинанням теплоти, зветься ендотермічними, наприклад, плавлення, розклад багатьох речовин та ін.

Кількість енергії, що виділяється або поглинається системою в результаті процесу, зветься енергетичним (або тепловим) ефектом процесу.

Тепловий ефект процесу позначається через  $Q$  та вимірюється в джоулях (кілоджоулях, мегаджоулях). Тепловий ефект процесу, що відбувається за умови сталості об'єму ( $V = \text{const}$ ), зветься ізохорним; він дорівнює зменшенню внутрішньої енергії системи:

$$Q_v = -\Delta U. \quad (2.1)$$

Тепловий ефект процесу, що відбувається за умови сталості тиску ( $P = \text{const}$ ), зветься ізобарним і дорівнює зменшенню ентальпії системи:

$$Q_p = -\Delta H. \quad (2.2)$$

Розділ фізичної хімії, що вивчає теплові ефекти процесів, зветься термохімією. У термохімії тепловий ефект процесу вважається додатним, якщо теплота виділяється системою, і від'ємним, якщо теплота поглинається системою.

Тепловий ефект багатьох процесів має назву процесу (теплота плавлення, теплота випаровування, теплота утворення, теплота розчинення та ін.). В довідниках, в таблицях звичайно наведено числове значення теплового ефекту процесу в стандартних умовах (тиск  $P = 101325$  Па, температура  $T = 298$  К). У термодинаміці стандартний тепловий ефект позначається через  $\Delta H_{298}^0$ .

При стандартних умовах утворення одного моля рідкої води з водню та кисню супроводжується виділенням 286,034 кДж теплоти, що можна відобразити таким термохімічним рівнянням:

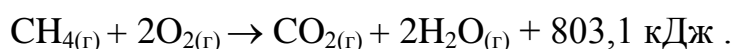


Тепловий ефект реакції утворення одного моля хімічної сполуки з простих речовин зветься теплотою утворення сполуки або ентальпією утворення сполуки ( $Q_{p\text{ утв}} = -\Delta H^0_{298\text{ утв}}$ ). Наприклад теплота утворення карбонату магнію дорівнює 1097,0 кДж/моль, теплота утворення вуглекислого газу дорівнює 393,76 кДж/моль:

$$\Delta H^0_{298}(\text{MgCO}_3) = -1097,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{298}(\text{CO}_{2,\text{г}}) = -393,76 \text{ кДж/моль}.$$

Згоряння метану в атмосфері кисню супроводжується виділенням великої кількості енергії:



Теплотою згоряння речовини зветься тепловий ефект реакції окислення киснем одного моля сполуки до вищих оксидів елементів, з яких складається ця сполука. Наприклад, теплота згоряння метану дорівнює 803,1 кДж/моль, теплота згоряння ацетилену дорівнює 1299,63 кДж/моль.

Теплота згоряння (теплотворність) палива – це кількість теплоти, яка виділяється при повному спалюванні 1 кг палива в атмосфері кисню.

Головним законом термохімії є закон Гесса, який стверджує, що тепловий ефект реакції залежить лише від виду та стану початкових та кінцевих речовин, але не залежить від путі переходу системи, тобто від проміжних стадій (перебігу) реакції.

Багато хімічних реакцій, наприклад, окислення заліза, згоряння ацетилену та інші відбуваються в дві, три або в кілька стадій. Припустимо, що перетворення початкової речовини А в кінцеву речовину В відбувається в одну стадію з тепловим ефектом  $Q_1$ , або в дві стадії з тепловими ефектами  $Q_2$  та  $Q_3$ , або в чотири стадії з тепловими ефектами  $Q_4$ ,  $Q_5$ ,  $Q_6$ ,  $Q_7$  (рис. 2.1):

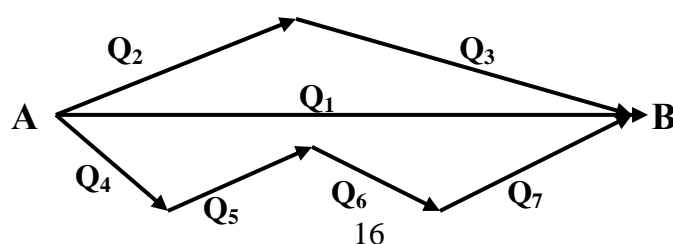




Рисунок 2.1 – Схема, що ілюструє закон Гесса

Закон Гесса стверджує, що всі ці теплові ефекти повинні бути зв'язані між собою співвідношенням

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7. \quad (2.3)$$

Закон Гесса є цілком слушним для процесів, що відбуваються в будь-яких (в тому числі ізохорних або ізобарних) умовах. Цей закон широко застосовується для усіляких термохімічних розрахунків. Він дає змогу обчислити теплові ефекти реакцій, для яких експериментальні дані відсутні або не можуть бути одержані в необхідних умовах, а також визначити тепловий ефект таких процесів, які ще не здійснювались.

Так, наприклад, знаючи теплоту утворення речовин, що беруть участь в реакції, можна обчислити тепловий ефект реакції, що відбувається згідно зі схемою



де А та В – початкові речовини; С та D – кінцеві речовини; a,b,c,d – відповідні стехіометричні коефіцієнти;  $Q_p$  – ізобарний тепловий ефект реакції.

Із закону Гесса випливає, що ізобарний тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення кінцевих речовин та сумою теплот утворення початкових речовин:

$$Q_p = (cQ_{\text{утвС}} + dQ_{\text{утвD}}) - (aQ_{\text{утвА}} + bQ_{\text{утвВ}}). \quad (2.5a)$$

$$\text{або } \Delta H^0_{298} = (c\Delta H^0_{298 \text{ утвС}} + d\Delta H^0_{298 \text{ утвD}}) - (a\Delta H^0_{298 \text{ утвА}} + b\Delta H^0_{298 \text{ утвВ}}). \quad (2.5b)$$

Закон Гесса широко застосовується також для розрахунків теплових ефектів фізико-хімічних процесів. Прикладом такого процесу може бути процес розчинення твердої речовини у воді. Розчинення твердою речовини відбувається за сталості тиску ( $P = \text{const}$ ) та супроводжується виділенням

або поглиненням теплоти внаслідок зміни ентальпії системи під час розчинення речовини.

Кількість теплоти, що виділяється або поглинається при розчиненні 1 моля речовини, зветься мольною теплотою розчинення речовини або мольною ентальпією розчинення речовини. Теплота розчинення позначається через  $Q$  або через  $\Delta H$  та дорівнює

$$Q = -\Delta H. \quad (2.6)$$

Отже, виділення теплоти при розчиненні речовини відбувається за рахунок зменшення суми ентальпії розчинника та речовини, що розчиняється. Д. І Менделєєв експериментально винайшов, що при розчиненні відбувається утворення нестійких хімічних сполук розчиненої речовини з розчинником (так званих сольватів, які для випадку розчинення у воді зветься гідратами). На основі одержаних даних він розробив хімічну теорію розчинів (1876 р.). Ця теорія розглядає процес розчинення як фізико–хімічний процес, що супроводжується гідратацією та подрібненням речовини, а розчин – як гомогенну систему, що складається з розчиненої речовини, розчинника та продуктів їх взаємодії.

При зануренні твердої речовини у воді полярні молекули води своїми полюсами притягаються до часток (іонів або молекул) поверхневого шару твердої речовини, при цьому утворюються нестійкі хімічні сполуки – гідрати. Цей процес зветься гідратацією та відбувається з виділенням теплоти. Гідратація є рушійною силою процесу розчинення.

Кількість теплоти, що виділяється при гідратації 1 моля речовини, зветься теплотою гідратації. Наприклад, теплота гідратації безводного сульфату цинку дорівнює 95,27 кДж/моль.

Гідратовані частки речовини, що розчиняється, переходять до розчину завдяки кінетичній енергії молекул води, та внаслідок дифузії розподіляються по усьому об'єму розчину. Потім з поверхні твердої речовини молекулами води знімається новий шар часток, які, в свою чергу, самодовільно

розподіляються по всьому об'єму рідини; відбувається подрібнення твердої речовини на дрібні частки (молекули, іони). Цей процес супроводжується поглиненням теплоти.

Кількість теплоти, яка поглинається при подрібненні одного моля речовини, зветься власно теплотою розчинення або теплотою розчинення кристалогідрату. Наприклад, теплота розчинення кристалогідрату хлориду кальцію  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  дорівнює  $-19,1$  кДж/моль.

Із закону Гесса випливає, що теплота розчинення безводної солі дорівнює сумі теплоти гідратації речовини та теплоти розчинення кристалогідрату:

$$Q_6 = Q_r + Q_p, \quad (2.7)$$

де  $Q_6$  – теплота розчинення безводної солі;  $Q_r$  – теплота гідратації солі;  $Q_p$  – теплота розчинення кристалогідрату.

Так, наприклад, теплота розчинення безводного сульфату магнію

$$Q_6 = Q_r + Q_p = 68,83 + (-84,94) = -16,11 \text{ кДж/моль.}$$

У залежності від абсолютних величин  $Q_r$  та  $Q_p$  теплота розчинення безводної солі може бути додатною або від'ємною. Якщо теплота гідратації перебільшує теплоту розчинення кристалогідрату, то теплота розчинення такої безводної солі буде додатною, тобто розчинення супроводжується виділенням теплоти.

Теплота розчинення кристалогідрату залежить від міцності кристалічної решітки речовини, а теплота гідратації – від здатності речовини до гідратації.

Теплоту гідратації не можна визначити експериментальним шляхом, тому що гідратація та подрібнення речовини відбуваються одночасно. Тому теплоту гідратації звичайно обчислюють на підставі закону Гесса, визначивши експериментально теплоту розчинення безводної солі та теплоту розчинення кристалогідрату цієї солі.

Визначення теплоти розчинення речовини здійснюється калориметри-

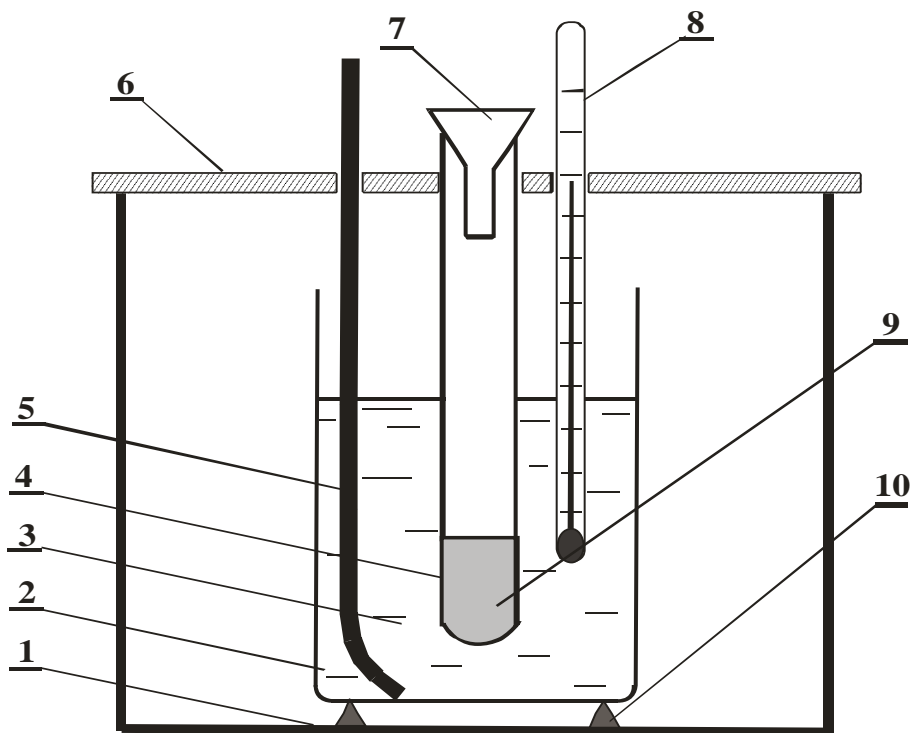
чним методом, який засновано на тому, що при розчиненні речовини відбувається виділення або поглинання теплоти, завдяки чому змінюється температура калориметра. Вимірюючи температуру калориметра до та після розчинення, обчислюють теплоту розчинення речовини за формулою

$$Q = \frac{KM(t_k - t_n)}{m}, \quad (2.8)$$

де **K** – константа калориметра, Дж/К; **M** – мольна маса розчиненої речовини, г/моль; **t<sub>n</sub>** – початкова температура калориметра (останній показник початкового періоду); **t<sub>к</sub>** – кінцева температура калориметра (останній показник головного періоду); **m** – маса розчиненої речовини, г.

Константа калориметра – це теплоємність приладу, тобто кількість теплоти, що поглинається приладом при підвищенні температури на один кельвін. Константу калориметра написано на приладі.

## 2.2 Калориметр для визначення теплоти розчинення солі



1 – корпус калориметра; 2 – хімічний стакан місткістю 500...600 мл; 3 – вода; 4 – пробірка; 5 – мішалка; 6 – кришка калориметра; 7 – лійка; 8 – термометр; 9 – сіль, що досліджується; 10 – підставки для зменшення теплообміну.

Рисунок 2.2 – Схема калориметра

### 2.3 Визначення теплоти розчинення кристалогідрату $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Мірним циліндром відміряють 291 мл (291 г) дистильованої води, наливають цю воду в стакан 2. На фільтрувальному папірці зважують 14,9 г кристалогідрату  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  з точністю 0,01 г. Зважену сіль переносять через лійку 7 у пробірку 4. Пробірку з сіллю вміщують в калориметр, збирають прилад згідно з рисунком 2.2. Термометр 8 встановлюють так, аби його нижчий кінець знаходився на відстані 2 см від донця стакану.

Виконання досліду розпочинають через 2...3 хвилини після встановлення пробірки з сіллю в калориметр. За цей час температура всіх частин калориметричного приладу вирівнюється. Калориметричний дослід складається з трьох періодів: початкового, призначеного для визначення початкової температури калориметра; головного, під час якого відбувається розчинення солі, передача теплоти, що виділяється або поглинається при розчиненні речовини, та вирівнювання температури усіх частин приладу; кінцевого, який призначено для визначення кінцевої температури калориметра.

Переконавшись в тому, що в приладі температура стабільна, роблять перший відлік показань термометру і одночасно вмикають секундомір. Відліки показань термометру записують кожні 30 секунд в табл.2.1 протягом 2...3 хвилин. Після п'ятого відліку початкового періоду висипають сіль з пробірки через лійку 7 у хімічний стакан з водою 2, ставлять пробірку з лійкою на місце та перемішують розчин за допомогою мішалки 5. Цим закінчується початковий період та починається головний. Через кожні 30 секунд записують у табл.2.1 показання термометру в головному періоді. Головний період вважається закінченим, коли стабілізується температура та розчиниться вся сіль. Тривалість головного періоду близько 2...3 хвилин.

Таблиця 2.1 – Відліки за термометром для визначення теплоти розчинення солі

Речови-	Період	Час відліку за термометром, хв	Почат-	Кінце-	Зміна
---------	--------	--------------------------------	--------	--------	-------

на		0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	кова температура $t_n, ^\circ\text{C}$	ва температура $t_k, ^\circ\text{C}$	температури $\Delta t, ^\circ\text{C}$
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$	Початковий										
	Головний										
	Кінцевий										

Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	Початковий										
	Головний										
	Кінцевий										

У кінцевому періоді роблять 5 відліків через кожні 30 секунд. Показання термометра записують до таблиці 2.1. На цьому калориметричний дослід закінчується.

Теплоту розчинення кристалогідрату  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  обчислюють за формулою

$$Q_p = \frac{KM(t_k - t_n)}{m}, \quad (2.9)$$

де  $K$  – константа калориметра, Дж/К;  $M$  – мольна маса кристалогідрату  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , г/моль;  $m$  – маса кристалогідрату  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , г;  $t_n$  – початкова температура калориметра (останній відлік початкового періоду);  $t_k$  – кінцева температура калориметра (останній відлік головного періоду).

#### 2.4 Визначення теплоти розчинення безводної солі $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

Мірним циліндром відміряють 300 мл (300 г) дистильованої води, наливають воду в стакан 2. На фільтрувальному папірці зважують 5,9 г безводної солі  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  з точністю 0,01 г. Збирають калориметр згідно з рисунком 2.2, проводять усі операції калориметричного досліду, як і під час визначення теплоти розчинення кристалогідрату.

Результати виміру температури заносять до таблиці 2.1. Теплоту розчинення безводної солі  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  обчислюють за формулою

$$Q_6 = \frac{KM(t_k - t_n)}{m}, \quad (2.10)$$

де  $K$  – константа калориметра, Дж/К;  $M$  – мольна маса безводної солі  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , г/моль;  $m$  – маса безводної солі  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , г;  $t_n$  – початкова температура калориметра (останній відлік початкового періоду);  $t_k$  – кінцева температура калориметра (останній відлік головного періоду).

## 2.5 Порядок оформлення звіту

- 1 Накреслити схему калориметра (рис. 2.2).
- 2 Коротко записати виконання досліду.
- 3 Заповнити таблицю 2.1 дослідними даними.
- 4 Обчислити теплоту розчинення кристалогідрату за формулою (2.9).
- 5 Обчислити теплоту розчинення безводної солі за формулою (2.10).
- 6 Обчислити теплоту гідратації безводної солі за формулою

$$Q_r = Q_6 - Q_p.$$

## 2.6 Контрольні питання

- 1 Які процеси зветься екзотермічними? Ендотермічними? Навести приклади.
- 2 Що зветься тепловим ефектом процесу?
- 3 Навести визначення ізобарного та ізохорного теплових ефектів.
- 4 Що вивчає термохімія?
- 5 Які умови вважаються стандартними?
- 6 Що таке теплота утворення сполуки?
- 7 Що зветься теплотою згоряння сполуки?
- 8 Навести формулювання закону Гесса.
- 9 Вказати, як використовується закон Гесса.
- 10 Які процеси відбуваються під час розчинення речовини?
- 11 Що зветься теплотою розчинення безводної солі?



12 Що таке теплота розчинення кристалогідрату?

13 Чому теплоту гідратації не можна визначити експериментальним шляхом?

14 Чому під час розчинення одних речовин теплота виділяється, а під час розчинення інших – поглинається?

15 Як відбувається калориметричний дослід визначення теплоти розчинення речовини?

## **3 РОБОТА 3 ВИЗНАЧЕННЯ ЕНТРОПІЇ МІДІ**

### **Мета роботи**

- 1 Ознайомлення з основними поняттями другого закону термодинаміки.
- 2 Визначення коефіцієнтів для рівняння залежності теплоємності міді від температури.
- 3 Обчислення ентропії міді при температурі  $T$ .

### **3.1 Короткі теоретичні відомості**

Процеси, що відбуваються в природі, виробничих або лабораторних умовах, можуть бути оборотними або необоротними. Оборотним зветься процес, після якого система та навколишнє середовище можуть повернутися в початковий стан без будь-яких змін. Прикладом такого процесу може бути нескінченно повільне стискання або розширення ідеального газу. Під час оборотного процесу система безперервно знаходиться в рівновазі.

Необоротним зветься процес, після якого система та взаємодіюче з нею навколишнє середовище не можуть бути повернуті в початковий стан без яких-небудь змін. Необоротні процеси відбуваються самодовільно в обумовленому напрямку без витрати енергії зовні до встановлення рівноваги, при цьому система виконує роботу. Прикладом необоротного процесу може бути перехід теплоти від більш нагрітого тіла до менш нагрітого. У

зворотному напрямку цей процес може відбуватися тільки з витратою роботи зовні. Наприклад, в холодильній машині теплота переходить від більш холодного тіла до більш нагрітого тільки з витратою електричної енергії. Рівновагою або рівноважним станом зветься такий стан термодинамічної системи, при якому незважаючи на процеси, що відбуваються в системі, всі параметри системи залишаються без змін, якщо немає зовнішнього впливу.

Другий закон термодинаміки визначає можливість, напрямок та межу перебігу необоротних процесів. Цей закон формулюється так: теплота не може переходити самодовільно від більш холодного тіла до більш гарячого, або неможливо побудувати таку теплову машину, яка може теплоту повністю перетворити на роботу. Процес перетворення теплоти на роботу є необоротним, тобто неможливо повністю теплоту перетворити на роботу.

Для характеристики ступеня необоротності цього процесу Клаузіус в 1854 році запропонував особливу функцію під назвою ентропія. Для оборотного ізотермічного процесу зміна ентропії відображується рівнянням

$$dS = \frac{\delta q}{T}, \text{ [моль /K]} \quad (3.1)$$

де  $dS$  – нескінченно мала зміна ентропії системи під час процесу, тобто ентропія процесу;  $\delta q$  – нескінченно мала кількість теплоти;  $T$  – температура, при якій відбувається перехід нескінченно малої кількості теплоти.

В ізольованій системі перехід теплоти від більш нагрітого тіла до менш нагрітого супроводжується збільшенням ентропії системи:

$$dS > \frac{\delta q}{T}. \quad (3.2)$$

Ентропія оборотного та необоротного процесів відображається обома співвідношеннями:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}, \quad (3.3)$$

де знак “=” стосується оборотного процесу і рівноваги; знак “>” стосується необоротного процесу. В адіабатичному процесі (тобто в ізольованій

системі, коли  $\delta q = 0$ ) зміна ентропії визначається рівнянням

$$dS \geq 0. \quad (3.4)$$

З останнього співвідношення випливає, що в ізольованих системах ентропія зберігає сталі значення ( $dS = 0$ ), якщо в системі відбувається тільки оборотний процес, і зростає ( $dS > 0$ ) при всякому необоротному процесі. Таким чином, в ізольованих системах самодовільно можуть відбуватися тільки процеси, які супроводжуються збільшенням ентропії. Процес відбувається самодовільно доти, поки система не прийде до рівноважного стану, в якому ентропія сягає свого максимального значення для даних умов, тобто умова рівноваги:

$$\begin{aligned} dS &= 0; \\ d^2S &< 0. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Цей висновок має чинність тільки в ізольованій системі, тобто в системі, для якої  $U$  та  $V$  або  $H$  та  $P$  є сталими.

Ентропія речовини збільшується в процесах, які пов'язані із збільшенням хаотичного стану часток (плавлення, випаровування, нагрівання, розширення газу та ін.). Ентропія відображає ступінь хаотичності стану часток речовини: чим більше ентропія речовини, тим більш хаотичний стан, в якому знаходиться речовина (статистичне тлумачення ентропії). Найсильніше збільшується ентропія під час випаровування, тобто переходу речовини з рідкого стану в газоподібний.

Ентропія випаровування може бути обчислена за рівнянням

$$\Delta S_{\text{вип}} = S_{\text{п}} - S_{\text{р}} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{T_{\text{вип}}}, \quad (3.6)$$

де  $S_{\text{п}}$  – ентропія пари;  $S_{\text{р}}$  – ентропія рідини;  $\Delta H_{\text{вип}}$  – теплота випаровування;  $T_{\text{вип}}$  – температура випаровування.

Ентропія речовини збільшується в результаті підвищенні температури:

$$\Delta S_{\text{нагр}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}, \quad (3.7)$$

де  $C_p$  – мольна ізобарна теплоємність речовини;  $T_1$  – початкова температура;  $T_2$  – кінцева температура.

При абсолютному нулю температури ентропія будь-якого ідеального кристала дорівнює нулю;  $S^0_0 = 0$ . У довідниках звичайно вказують абсолютну величину мольної ентропії речовини в стандартних умовах ( $P = 1,01325 \cdot 10^5$  Па,  $T = 298$  К), яку позначають як  $S^0_{298}$ .

Знаючи ентропію в стандартних умовах, а також збільшення ентропії при нагріванні від 298 К до  $T$ , можна обчислити ентропію речовини при будь-якій температурі  $T$ :

$$S^0_T = S^0_{298} + \Delta S_{\text{нагр}}, \quad (3.8)$$

де  $S^0_{298}$  – стандартна ентропія речовини;  $\Delta S_{\text{нагр}}$  – збільшення ентропії під час підвищення температури від 298 К до  $T$ .

Ентропія залежить тільки від початкового та кінцевого стану речовини і таким чином є функцією стану речовини. Будь-яка зміна стану речовини супроводжується зміною ентропії.

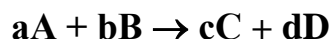
Ентропія – це міра зв'язаної енергії, тобто тої частки енергії, яка не може бути перетворена в роботу в оборотному процесі (термодинамічне тлумачення ентропії):

$$\delta q = T dS \quad (3.9)$$

$$\text{або } q = T \Delta S, \quad (3.10)$$

де  $q$  – зв'язана енергія;  $\Delta S$  – зміна ентропії;  $T$  – температура процесу.

Зміна ентропії системи внаслідок перебігу хімічної реакції за схемою



дорівнює різниці між сумою ентропій кінцевих речовин  $C$  та  $D$  та сумою ентропій початкових речовин  $A$  та  $B$  з урахуванням коефіцієнтів в рівнянні реакції:

$$\Delta S = (cS_C + dS_D) - (aS_A + bS_B), \quad (3.11)$$

де  $\Delta S$  – ентропія реакції;  $S_A$  та  $S_B$  – ентропії початкових речовин А та В;  $S_C$  та  $S_D$  – ентропії кінцевих речовин С та В;  $a, b, c, d$  – стехіометричні коефіцієнти.

Для визначення ентропії речовини за температурою  $T$  необхідно знати залежність теплоємності цієї речовини від температури та ентропію в стандартних умовах.

Залежність теплоємності міді від температури визначається рівнянням

$$C_p = a_0 + a_1 T, \quad (3.12)$$

де  $a_0$  та  $a_1$  – сталі величини для міді в температурному інтервалі від 298 К до 1356,2 К.

Знаючи сталі  $a_0$  та  $a_1$ , можна обчислити теплоємність міді при температурі  $T$ . Зміну ентропії при нагріванні довільної кількості міді від 298 К до  $T$  речовини можна обчислити згідно з рівнянням:

$$\Delta S = n \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T} = n \int_{298}^T \frac{a_0 dT}{T} + n \int_{298}^T a_1 dT = n a_0 \ln \frac{T}{298} + n a_1 (T - 298), \quad (3.13)$$

де  $n$  – кількість молей,  $n = \frac{m}{M}$ .

Сталі  $a_0$  та  $a_1$  визначають експериментально калориметричним шляхом. Для цього визначають при двох температурах істинну теплоємність міді:

$$C_1 = a_0 + a_1 T_1; \quad (3.14)$$

$$C_2 = a_0 + a_1 T_2. \quad (3.15)$$

Розв'язавши останні рівняння відносно  $a_0$  та  $a_1$ , знаходять:

$$a_0 = \frac{C_1 T_2 - C_2 T_1}{T_2 - T_1}; \quad (3.16)$$

$$a_1 = \frac{C_2 - C_1}{T_2 - T_1}, \quad (3.17)$$

де  $C_1$  – мольна теплоємність за температури  $T_1$ ;  $C_2$  – мольна теплоємність за температури  $T_2$ .

Підставивши величини  $a_0$  та  $a_1$  в рівняння (3.13), знаходять збільшення ентропії міді при нагріванні від 298 К до Т.

### 3.2 Проведення досліду

Для визначення теплоємності міді використовують калориметр КЛ–І (див. рис. 1.1). На технохімічних терезах зважують мідний зразок з точністю 0,01 г та на 3...5 хвилин занурюють його до водяного термостата, температура якого приблизно 70°C. У калориметричну посудину наливають точно 2 літра дистильованої води (виміряють об'єм води мірним циліндром). Калориметричну посудину з водою вміщують в кожух калориметра, встановлюють мішалку, перевіряють її, обертаючи вручну маховичок, аби переконатися, що вона не торкається стінок калориметричної посудини. Встановлюють термометр с точністю виміру 0,01°C, закривають калориметр кришкою. Встановлюють швидкість мішалки 20...30 рухів за хвилину.

Виконання калориметричного досліду розпочинають через 3...5 хвилин після установки калориметричної посудини до кожуха калориметра. Переконавшись в тому, що зміна температури в калориметрі є, роблять перший відлік показань термометру, в той же час вмикають секундомір. Відліки показань термометру проводять кожні 30 секунд на протязі 2 хвилин. Після п'ятого відліку початкового періоду точно виміряють температуру водяного термостата (тобто мідного зразку), вміщують мідний зразок в калориметричну посудину, закривають калориметр кришкою, вмикають мішалку, продовжують фіксувати показання термометра кожні 30 секунд. Головний період вважають закінченим, коли температура стає стабільною. Показання термометра заносять до табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Відліки за термометром

Початковий період			Головний період			Кінцевий період		
Час, хв	Показання термометра, °С		Час, хв.	Показання термометра, °С		Час, хв.	Показання термометра, °С	
	1 <sup>й</sup> до- слід	2 <sup>й</sup> до- слід		1 <sup>й</sup> до- слід	2 <sup>й</sup> до- слід		1 <sup>й</sup> до- слід	2 <sup>й</sup> до- слід
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,0								
0,5								
1,0								
1,5								
2,0								
2,5								
---								

Після завершення досліду відкривають кришку калориметру, виймають термометр, мішалку, мідний зразок.

Мідний зразок вміщують на 3...6 хвилин до водяного термостату, температура в якому біля 90°C, виконують калориметричний дослід повторно так, як це робилося вперше. Усі дані фіксують в табл. 3.1 та 3.2.

Таблиця 3.2 – Дослідні дані для визначення теплоємності міді

Дані	
Константа калориметра $K =$	(Дж/К), її величина позначена на оболонці калориметра
Маса мідного зразка $m_1 =$	$m_2 =$ (г)
Маса води в калориметричній посудині, $m_{(H_2O)} = 2$ кг	
Температура мідного зразка до розміщення його в калориметрі (температура водяного термостата) $t_1 =$ ; $t_2 =$ (°С)	
Початкова температура калориметра (останній відлік початкового періоду) $t_{п1}$ ; $t_{п2}$ (°С)	
Кінцева температура калориметра (останній відлік головного періоду) $t_{к1}$ ; $t_{к2}$ (°С)	
Зміна температури калориметра $\Delta t_1 = t_{к1} - t_{п1}$ ; ; $\Delta t_2 = t_{к2} - t_{п2}$ (°С)	

### 3.3 Обробка результатів

1 Обчислити мольну теплоємність міді згідно з наведеним нижче рівнянням, використовуючи дані першого дослідження:

$$C_1 = \frac{KA(t_{к1} - t_{п1})}{m(t_1 - t_{к1})}, \quad (3.18)$$

де  $K$  – константа калориметра, Дж/К;  $A$  – атомна маса міді,  $A = 63,54$  г/моль;  $t_{п1}$  – початкова температура калориметра для першого дослідження, °С;  $t_{к1}$  – кінцева температура калориметра для першого дослідження, °С;  $t_1$  – температура мідного зразка, °С;  $m$  – маса мідного зразка, г.

2 Обчислити мольну теплоємність міді, використовуючи дані другого дослідження:

$$C_2 = \frac{KA(t_{к2} - t_{п2})}{m(t_2 - t_{к2})}. \quad (3.19)$$

3 Обчислити сталу  $a_0$  згідно з рівнянням (3.16).

4 Обчислити сталу  $a_1$  згідно з рівнянням (3.17).

5 Скласти рівняння залежності теплоємності міді від температури, для чого підставити чисельні значення  $a_0$  та  $a_1$  до рівняння (3.12).

6 Обчислити зміну ентропії міді  $\Delta S_{нагр}^0$  при нагріванні мідного зразка від 298 К до температури нагрівання міді для першого дослідження  $T_1$  ( $T_1 = 273 + t'$ ) згідно з рівнянням (3.13).

### 3.4 Порядок оформлення звіту

1 Коротко записати порядок виконання дослідження.

2 Накреслити табл.3.1, заповнити її дослідними даними.

3 Накреслити табл.3.2, заповнити її дослідними даними.

4 Обчислити теплоємність міді при двох температурах (рівняння (3.18) та (3.19)).

5 Обчислити сталі  $a_0$  та  $a_1$  згідно з рівняннями (3.17) та (3.18) відпові-



дно.

6 Обчислити зростання ентропії при нагріванні мідного зразку від 298 К до температури  $T_1$  згідно з рівнянням (3.13).

### 3.5 Контрольні питання

- 1 Який процес зветься оборотним? Необоротним? Навести приклади.
- 2 Формулювання другого закону термодинаміки.
- 3 Для чого Клаузіус запропонував поняття ентропії?
- 4 Навести співвідношення, яке визначає ентропію для оборотних та необоротних процесів.
- 5 Як змінюється ентропія в ізольованих системах під час необоротних процесів?
- 6 Вказати співвідношення, яке визначає умову рівноваги в ізольованій системі.
- 7 У яких процесах ентропія речовини зростає?
- 8 Що відображає ентропія речовини?
- 9 Яка енергія зветься зв'язаною, що є мірою зв'язаної енергії?
- 10 Як експериментально визначають сталі  $a_0$  та  $a_1$ ?

## 4 РОБОТА 4

### ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ СПЛАВІВ

#### Мета роботи

- 1 Ознайомлення з основними поняттями правила фаз.
- 2 Ознайомлення з методом побудови діаграми плавкості двокомпонентної металеві системи.
- 3 Побудування кривих охолодження олова, свинцю та їх сумішей з різним вмістом олова та свинцю.
- 4 Побудова діаграми стану плавкості системи “олово–свинець”.

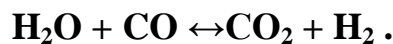
## 4.1 Короткі теоретичні відомості

Рівновагою або рівноважним станом зветься такий стан термодинамічної системи, при якому незважаючи на процеси, що відбуваються в системі, всі параметри системи залишаються без змін, якщо немає зовнішнього впливу.

Положення рівноваги завжди залежить від параметрів системи. Зміна одного з параметрів системи призводить до порушення рівноваги, при цьому система самодовільно, без витрати роботи або енергії зовні, переходить з нерівноважного стану в рівноважний, який відповідає новим параметрам системи.

Рівновага являє собою динамічний процес, вона встановлюється внаслідок протікання процесу в двох протилежних напрямках з однаковою швидкістю. Наприклад, в рівновазі між паром та рідкою водою швидкість випаровування води дорівнює швидкості конденсації пари.

Рівновага може бути фазовою (наприклад рівновага вода↔пара) та хімічною, яка устанавлюється внаслідок двосторонньої хімічної реакції, наприклад,

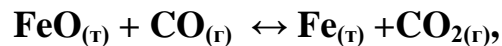


Фазою зветься сукупність гомогенних частин системи, однакових за властивостями та складом та відокремлених від інших частин системи по верхню розподілу. У системі “вода – лід” фазами є рідка вода та лід. Проста фаза складається з однієї речовини, а складна – з кількох речовин. Суміш газів, повітря, розчин являють собою приклади складних фаз. Будь-яка модифікація твердої речовини складає окрему просту фазу. Наприклад: алмаз, графіт та сажа – це окремі прості фази.

Компонентом зветься складова частина системи (хімічно індивідуальна речовина), яка може бути виділена з системи і тривалий час існувати в ізолюваному стані. У водному розчині хлориду натрію знаходяться іони натрію та хлору, проте з цієї системи можна виділити лише воду та хлорид натрію. Таким чином, компонентами цієї системи є вода та хлорид натрію, а не іони натрію та хлору, які не можуть бути виділені з системи та існувати

як окремі речовини.

Система, в якій встановилася хімічна рівновага між реагуючими речовинами,



складається з чотирьох компонентів. Проте для утворення цієї системи досить мати всього три будь-які компоненти з цих чотирьох, наприклад: FeO, CO та Fe, або Fe, CO<sub>2</sub> та CO. Найменша кількість компонентів, достатня для утворення всіх фаз системи, називається кількістю незалежних компонентів або кількістю компонентів системи.

Кількість незалежних компонентів дорівнює різниці між загальною кількістю компонентів і кількістю хімічних рівноваг:

$$K = K_3 - X, \quad (4.1)$$

де **K** – кількість незалежних компонентів системи; **K<sub>3</sub>** – загальна кількість компонентів системи; **X** – кількість хімічних рівноваг.

При тискові  $1,01325 \cdot 10^5$  Па (1 атмосфера) вода може знаходитись в рідкому стані в температурному інтервалі від 0 до 100°C; вище 100°C рідка вода перетворюється на пару; нижче 0°C – на лід. При температурі +25°C рідкий стан води зберігається в широкому інтервалі тиску – від кількох сотень до кількох мільярдів паскалей; при тискові 200...300 Па рідка вода перетворюється на пару, а при тискові вище  $50 \cdot 10^7$  Па рідка вода перетворюється на лід. Таким чином, вода в рідкому стані може знаходитися в певному інтервалі тисків при сталій температурі або в певному інтервалі температур при сталому тиску. Така система має два ступеня вільності: температуру та тиск.

Однокомпонентна система, яка складається з двох рівноважних фаз, наприклад “вода – пара”, має всього один ступінь вільності. Аби не порушити рівновагу між рідкою водою та парою, змінюючи рівноважну температуру, слід змінити рівноважний тиск і навпаки – змінюючи рівноважний тиск, слід змінити рівноважну температуру. Ступенем вільності системи зветься параметр системи (тиск, температура, концентрація та ін.), який можна змінювати довільно в певних межах, не порушуючи рівноваги між

фазами, тобто не змінюючи кількості і виду фаз системи. Кількість параметрів (умов) системи, які можна довільно змінювати у певних межах незалежно, не порушуючи кількості та виду фаз системи, називається числом ступенів вільності системи.

Співвідношення між числом ступенів вільності системи  $C$ , кількістю фаз  $\Phi$ , кількістю компонентів  $K$  та кількістю зовнішніх параметрів  $n$  визначається правилом фаз Гіббса:

$$C + \Phi = K + n. \quad (4.2)$$

Якщо фазова рівновага системи визначається двома зовнішніми параметрами (температурою та тиском), то правило фаз набуде виду:

$$C + \Phi = K + 2. \quad (4.3)$$

Температура плавлення будь-якої речовини майже не залежить від тиску. Так, наприклад, підвищення тиску до 100 атм збільшує температуру плавлення олова всього на 0,3 К. Тому стан конденсованих (твердих та рідких) систем визначається тільки одним зовнішнім параметром – температурою. Для таких систем правило фаз набуває вигляду:

$$C + \Phi = K + 1. \quad (4.4)$$

Це рівняння широко використовується для дослідження металевих систем. Рівняння (4.3) та (4.4) застосовують для визначення кількості фаз або ступенів вільності системи. Система має максимальну кількість фаз, якщо вона не має жодного ступеня вільності ( $C = 0$ ). З рівняння (4.2) випливає, що максимальна кількість фаз системи дорівнює

$$\Phi_{\max} = K + 2. \quad (4.5)$$

Якщо система складається з однієї фази, то така система має максимальну кількість ступенів вільності. Для системи, стан якої визначається двома зовнішніми параметрами, максимальна кількість ступенів вільності

$$C_{\max} = K + 2 - \Phi = K + 1. \quad (4.6)$$

Термічний аналіз засновано на вивченні температури сплаву, що охолоджується (або нагрівається) у залежності від часу. Результати вимірів подають графічно у вигляді кривих охолодження, які відображають залежність температури охолодження від часу. Грунтуючись на цих кривих, бу-

дують діаграму стану (плавкості) системи. Користуючись діаграмою стану системи, можна визначити не тільки температуру плавлення сплаву в залежності від його складу, але і структуру сплаву, а також підібрати склад та передбачити вірний режим технологічного процесу для виготовлення виробів з необхідними властивостями.

Розглянемо побудову діаграми стану (плавкості) системи, обидва компоненти якої необмежено розчинні один в одному в рідкому стані, але нерозчинні в твердому стані та не утворюють між собою хімічної сполуки. Прикладом такої системи може бути система Pb –Sb.

З свинцю та сурми готують серію сплавів різного складу. Окремі рідкі метали та кожен розплав повільно охолоджують, фіксуючи температуру через рівномірні проміжки часу. Грунтуючись на одержаних результатах, будують криві охолодження для кожного чистого металу та для кожного сплаву в координатах час – температура (рис. 4.1).

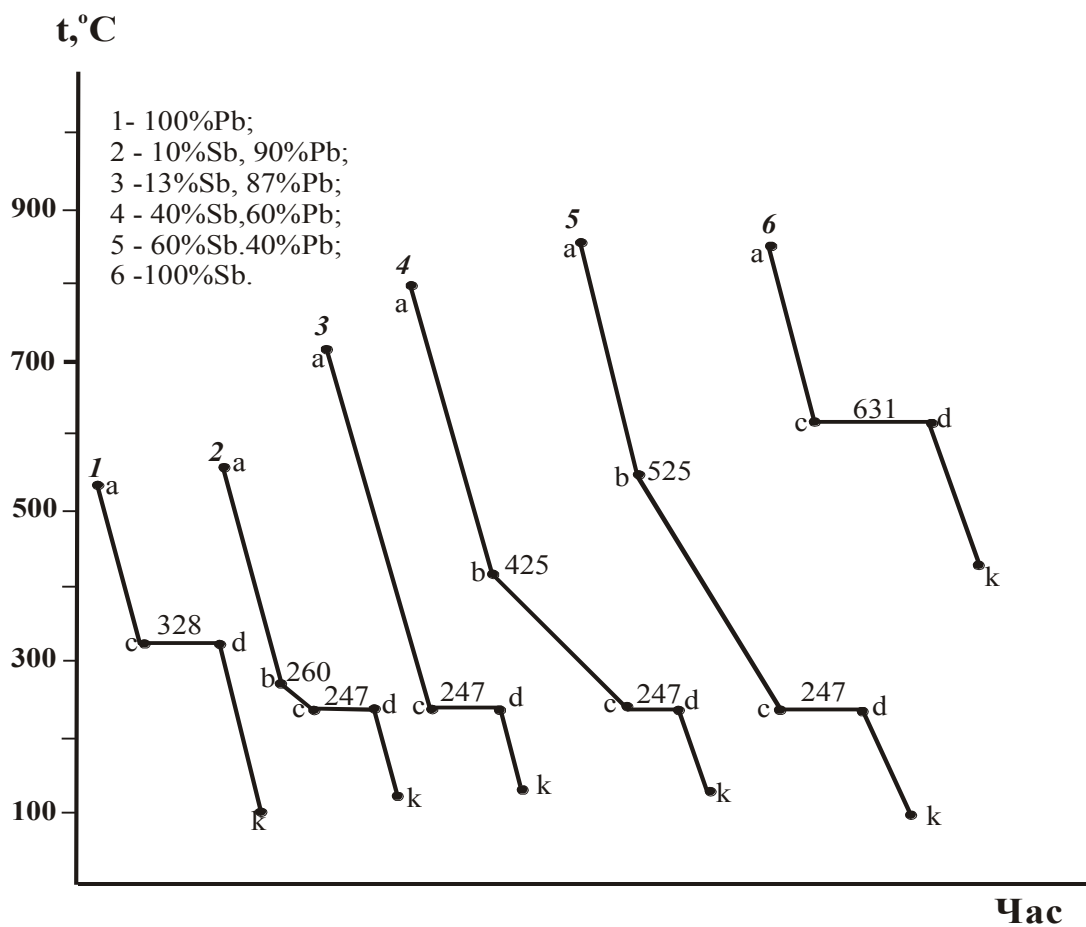


Рисунок 4.1 – Крива охолодження свинцю, сурми та їх сумішей

Під час охолодження розплавленого свинцю до  $328\text{ }^{\circ}\text{C}$  температура рівномірно знижується через певні проміжки часу (див. рис. 4.1, ділянка **ac** на кривій 1). В точці **c** починається кристалізація свинцю з виділенням теплоти, що призводить до припинення зниження температури, бо теплота кристалізації, що виділяється, компенсує її відведення. Тому на кривій охолодження свинцю утворюється горизонтальна ділянка **cd** (див. рис. 4.1, ділянка **cd** на кривій 1).

Коли зникне остання крапля розплавленого свинцю (точка **d** на кривій 1), температура знову почне рівномірно знижуватися, оскільки з цього моменту втрата теплоти в навколишнє середовище вже нічим не компенсується (див. рис. 4.1, ділянка **dk** на кривій 1). Крива охолодження чистої сурми аналогічна з тією лише різницею, що горизонтальна ділянка **cd** на кривій 6 (див. рис. 4.1) відповідає температурі кристалізації сурми ( $631\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). При охолодженні розплаву, що містить 10% свинцю та 90 % сурми, відбувається рівномірне охолодження до  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  (див. рис. 4.1, ділянка **ab** кривої 2). При цій температурі починається кристалізація свинцю з виділенням теплоти, що зумовлює менш різке зниження температури, бо теплота кристалізації частково компенсує втрату теплоти (див. рис. 4.1, ділянка **bc** на кривій 2). На ділянці **bc** склад рідкої фази (розплаву) весь час змінюється за рахунок зменшення концентрації свинцю. У точці **c** при температурі  $247\text{ }^{\circ}\text{C}$  починається сумісна кристалізація свинцю та сурми з утворенням так званої евтектичної суміші (евтектики). Утворення евтектики супроводжується виділенням теплоти, тому температура системи залишається сталою до повного застудіння сплаву (див. рис. 4.1, ділянка **cd** на кривій 2). Охолодження твердого сплаву, що складається з евтектики (суміші дрібних кристалів свинцю та сурми) та кристалів свинцю, супроводжується рівномірним спадом температури (див. рис. 4.1, ділянка **dk** на кривій 2). Евтектикою називається суміш дрібних кристалів двох або кількох металів, що має сталі склад та температуру плавлення. Перетворення твердої евтектики в рідку відбува-

ється за сталої температури та супроводжується поглиненням теплоти. При охолодженні рідкого розплаву, склад якого відповідає складу евтектики (13% сурми, 87% свинцю), відбувається рівномірне зниження температури до початку утворення твердої евтектики (див. рис. 4.1, ділянка **ac** на кривій 3), потім настає температурна зупинка (ділянка **cd** на кривій 3), поки розплав не затвердіє повністю. Охолодження твердою евтектикою супроводжується рівномірним зниженням температури (див. рис. 4.1, ділянка **dk** на кривій 3).

При охолодженні рідкого сплаву, що містить 40 % сурми та 60 % свинцю, спочатку починається кристалізація сурми при  $425^{\circ}\text{C}$  (див. рис. 4.1, ділянка **bc** на кривій 4), а потім утворюється тверда евтектика при  $247^{\circ}\text{C}$  (ділянка **cd** на кривій 4). Для розплаву, що містить 60% сурми та 40% свинцю, утворюється крива охолодження (крива 5), аналогічна кривій 4, але кристалізація сурми починається при більш високій температурі – при  $525^{\circ}\text{C}$  (див. рис. 4.1, крива 5).

На основі кривих охолодження свинцю, сурми та їх сплавів можна зробити такі висновки: кристалізація чистих металів та евтектики відбувається при сталій температурі (ізотермічно), кристалізація металу з розплавів відбувається при змінній температурі і викликає більш повільне зниження температури, ніж при охолодженні рідкого або твердого сплаву.

За кривими охолодження 1 та 6 (рис. 4.1) визначають температуру кристалізації свинцю та сурми, а за кривими охолодження 2, 4 та 5 визначають температуру початку кристалізації сплаву та температуру кристалізації евтектики. Крива 3 дає склад евтектики та температуру її кристалізації. На основі знайдених даних будують діаграму складу (плавкості) системи Pb – Sb, викладаючи на осі абсцис склад сплавів у масових процентах, а на осі ординат – температуру початку кристалізації свинцю або сурми з розплаву. Одержані точки сполучають плавною лінією (рис. 4.2).

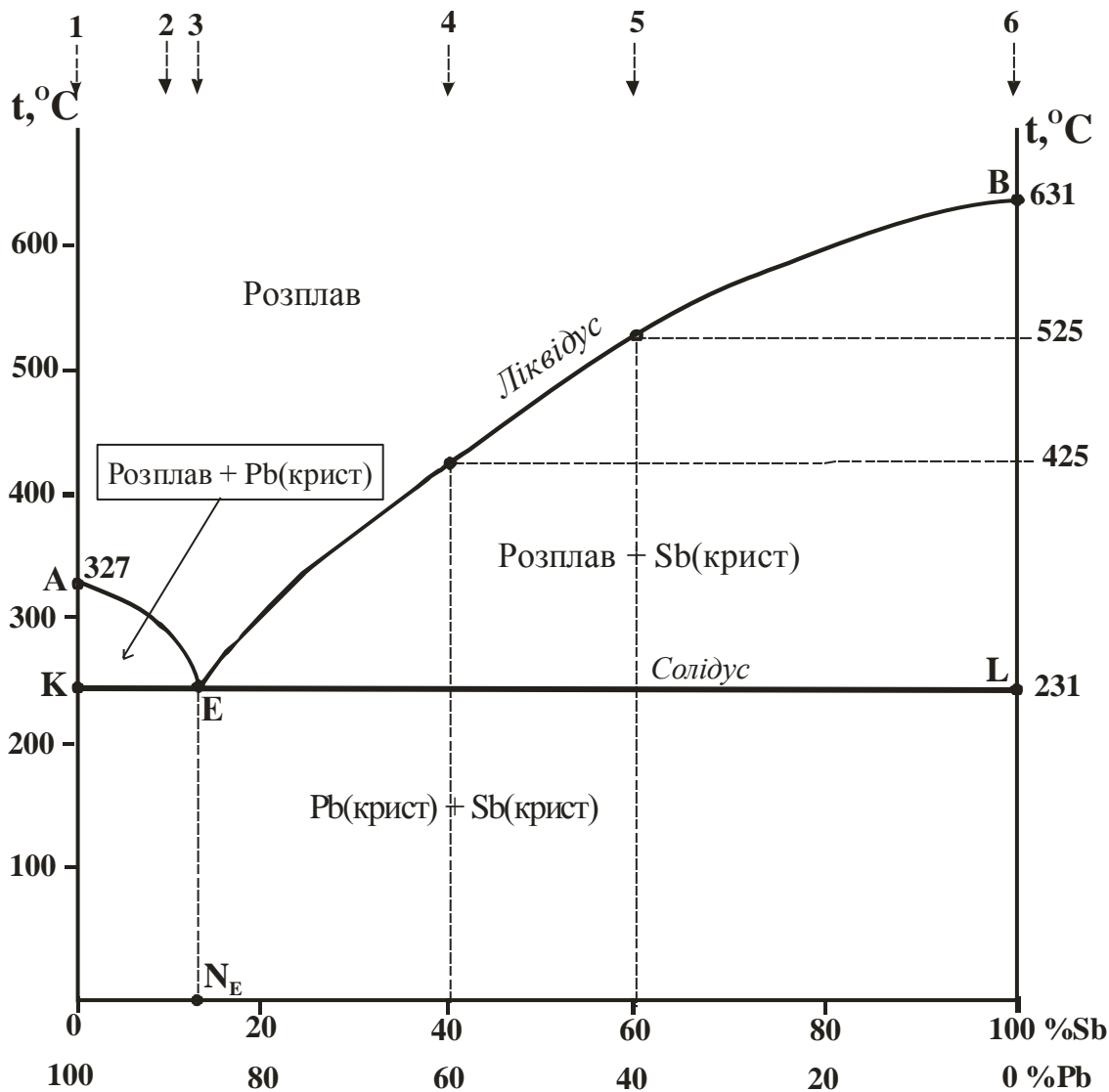


Рисунок 4.2 – Діаграма стану системи Pb – Sn

Температура кристалізації чистих свинцю та сурми відповідає точкам А та В. Залежність температури кристалізації свинцю від складу розплаву позначена лінією АЕ. Крива, яка відповідає температурам початку кристалізації, називається лінією ліквідусу (тобто рідини) або просто ліквідусом. Залежність температури кристалізації сурми від складу розплаву позначена лінією ліквідусу ВЕ. Точка Е, що сполучає лінії ліквідусу АЕ та ВЕ, називається евтектичною точкою; вона визначає температуру кристалізації евтектики та склад евтектики  $N_E$ .

Лінія КЕЛ, що відповідає температурі повної кристалізації (повного затвердіння) розплавів різного складу, називається лінією солідуса (тобто



твердого тіла) або просто солідусом. Крива АЕ показує рівновагу між кристалами свинцю та розплавом різного складу, а крива ВЕ – рівновагу між кристалами сурми та розплавом різного складу. Евтектична точка Е відповідає рівновазі між розплавом та твердою евтектикою з двома кристалічними фазами – дрібними кристалами свинцю та сурми. Така рівновага зветься евтектичною рівновагою.

Вище від ліквідусу АЕВ система Pb –Sb знаходиться в рідкому стані, а нижче від солідуса KEL – в твердому стані. На ділянці, що лежить між ліквідусом АЕ та солідусом KE, маємо двофазну систему, що складається з розплаву Pb –Sb та кристалів Pb, а на ділянці, що лежить між ліквідусом ВЕ та солідусом KE, маємо двофазну систему з розплаву Pb –Sb та кристалів Sb.

#### 4.2 Проведення досліду

Установка для термічного аналізу складається з електроплитки, тиглю та термометра. З чистих олова та свинцю заготовлена серія сплавів, склад яких наведено в табл.4.1. У тиглі розміщують біля 80 г металу або сплаву металів, вказаних викладачем. Тигель ставлять на електроплитку, нагрівають до розплавлення металу. Вимикають нагрів, а в розплав занурюють кульку термометра так, аби вона не торкалася дна або стінки тиглю. Коли температура почне знижуватися, кожні 30 секунд фіксують температуру розплаву. Бажано починати відліки температури при її значенні трохи вище, ніж температура, вказана для цього сплаву в колонці 4 (табл. 4.1), а закінчувати трохи нижче ніж температура, вказана в колонці 5, тобто після проходження етапу сталості температури. Після затвердіння сплаву проводять ще 3...5 вимірів температури. Усі одержані дані вносять до табл. 4.2. Включають нагрівання, розплавляють масу в тиглі, виймають термометр, розплав виливають на азбест. Аналогічно проводять дослід з іншими пробами. Результати дослідів записують до табл. 4.2.

Таблиця 4.1 – Температури початку кристалізації розплавів та

температура затвердіння евтектики

Но- мер	Склад розплаву, %		Температура початку кристалізації розплаву, °C	Температура затвер- діння евтектики, °C
	Sn	Pb		
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
1	100	0	232	–
2	80	20	208	183
3	62	38	183	183
4	50	50	211	183
5	25	75	270	183
6	0	100	327	–

Таблиця 4.2 – Зміна температури при охолодженні олова, свинцю та їх сплавів

Час від початку охолодження розплаву, хв	Температура, °C					
	Номер проби					
	1	2	3	4	5	6
0,0						
0,5						
1,0						
1,5						
2,0						
2,5						
3,0						
3,5						
–.–.–.						
≈ 15						
–.–.–.						

### 4.3 Обробка результатів

1 За даними, занесеними до табл. 4.2, побудувати шість кривих охолодження, викладаючи за віссю абсцис час в масштабі 1 хв. на 1 см, на осі ординат – температуру (інтервал 150...350°C) в масштабі 20°C на 1 см.

2 На кожній кривій охолодження знайти температуру початку кристалізації та температуру затвердіння евтектики. Одержані дані для кожного складу занести до табл. 4.1.

3 За даними табл. 4.1 побудувати діаграму плавкості системи Sn –Pb, відкладаючи за віссю абсцис склад системи в масштабі 10% на 1 см, за віссю ординат – температуру (інтервал 150...350°C) в масштабі 20°C на 1 см.

#### **4.4 Порядок оформлення звіту**

- 1 Коротко записати порядок проведення досліду.
- 2 Накреслити табл. 4.1, заповнити її даними досліду.
- 3 Накреслити табл. 4.2, заповнити її даними досліду.
- 4 Побудувати криві охолодження для всіх проб.
- 5 Побудувати діаграму плавкості системи Sn –Pb.

#### **4.5 Контрольні питання**

- 1 Який стан системи зветься рівноважним ?
- 2 Що таке фаза і які бувають фази ?
- 3 Яка складова частина системи зветься компонентом ?
- 4 Що таке ступінь та число ступенів вільності системи ?
- 5 Що відображає правило фаз, для чого воно застосовується ?
- 6 Яке рівняння правила фаз застосовується для металевих систем ?
- 7 У чому суть термічного аналізу ?
- 8 Чим відрізняється крива охолодження металу від кривої охолодження сплаву ?
- 9 Що являє собою евтектика ?
- 10 На основі яких даних будується діаграма плавкості системи Sn –Pb?

11 Застосувати правило фаз для довільної точки, вказаної викладачем.

## 5 РОБОТА 5

### ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ВИПАРОВУВАННЯ РІДИНИ

#### Мета роботи

- 1 Ознайомлення з рівнянням Клаузіуса–Клапейрона.
- 2 Ознайомлення з методом визначення тиску насиченої пари.
- 3 Визначення тиску насиченої пари ефіру при різних температурах.
- 4 Визначення теплоти випаровування ефіру.

#### 5.1 Короткі теоретичні відомості

Молекули рідини безперервно рухаються, внаслідок зіткнень змінюють напрямок та швидкість руху, а також і кінетичну енергію. Тому завжди є частка молекул, які мають значну кінетичну енергію, яка перевищує силу притягання між молекулами. Ці молекули, знаходячись на поверхні рідини, легко переходять у парову фазу. Швидкість випаровування залежить від природи рідини та температури. У відкритій посудині випаровування рідини триває доти, поки вся рідина випариться, тобто процес відбувається необоротно.

У закритій посудині з появою пари над рідиною починається конденсація пари, швидкість якої залежить від тиску пари. У першу мить, коли тиск пари незначний, швидкість конденсації дуже мала. Із зростанням тиску пари зростає швидкість конденсації пари і через деякий час настає такий стан системи, коли швидкість випаровування дорівнює швидкості конденсації, встановлюється динамічна рівновага між рідиною та паром.

Пара, що знаходиться у рівновазі з рідиною, зветься насиченою паром. Тиск насиченої пари не залежить від кількості рідини, залежить лише від природи рідини та температури. З підвищенням температури зростає

тиск насиченої пари. Ця залежність визначається рівнянням Клаузіуса–Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{T(V_n - V_p)}, \quad (5.1)$$

де  $P$  – тиск насиченої пари, Па;

$T$  – абсолютна температура, К;

$\Delta H_{\text{вип}}$  – мольна теплота випаровування;

$V_n$  – мольний об'єм насиченої пари;

$V_p$  – мольний об'єм рідини.

За однакових температурі та тиску мольний об'єм пари значно більший ніж мольний об'єм рідини, тому останнім можна знехтувати, вважаючи що

$$V_n - V_p \approx V_n. \quad (5.2)$$

При невеликих тисках насичену пару можна розглядати як ідеальний газ. З рівняння Менделєєва–Клапейрона випливає, що об'єм одного молю насиченої пари

$$V_n = \frac{RT}{P}, \quad (5.3)$$

де  $R$  – універсальна газова стала,  $R = 8,314$  Дж/(моль·К).

Підставляючи до рівняння (5.1) вираз  $V_n$  з рівняння (5.3), нехтуючи молярним об'ємом рідини, одержимо

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип}} P}{RT^2}.$$

Роз'єднання змінних дає

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2} dT. \quad (5.4)$$

Теплота випаровування майже не змінюється з температурою, тому в невеликому температурному інтервалі можна вважати її сталою величиною. Інтегруючи рівняння (5.4) у межах від  $P_1$  до  $P_2$  та відповідно від  $T_1$  до  $T_2$ ,

маємо:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5.5)$$

Розв'язавши рівняння (5.5) відносно  $\Delta H_{\text{вип}}$  одержимо:

$$\Delta H_{\text{вип}} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{P_2}{P_1}}{T_2 - T_1}, \quad (5.6)$$

де  $P_1$  – тиск насиченої пари при температурі  $T_1$ ;

$P_2$  – тиск насиченої пари при температурі  $T_2$ .

Останнє рівняння використовується для визначення теплоти випаровування рідини, для чого експериментально виміряють при двох температурах тиск насиченої пари.

Мольною теплотою випаровування зветься кількість теплоти, що поглинається під час рівноважного ізотермічного переходу 1 моля речовини з конденсованого стану у стан сухої насиченої пари.

Рівняння (5.1) може бути застосовано до рівноваги «тверда речовина – рідина». У цьому разі рівняння (5.1) краще записати так:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_p - V_r)}{\Delta H_{\text{пл}}}, \quad (5.7)$$

де  $\frac{dT}{dP}$  – залежність температури плавлення від тиску;

$T$  – температура плавлення речовини;

$V_p$  – мольний об'єм рідини;

$V_r$  – мольний об'єм твердої речовини;

$\Delta H_{\text{пл}}$  – мольна теплота плавлення.

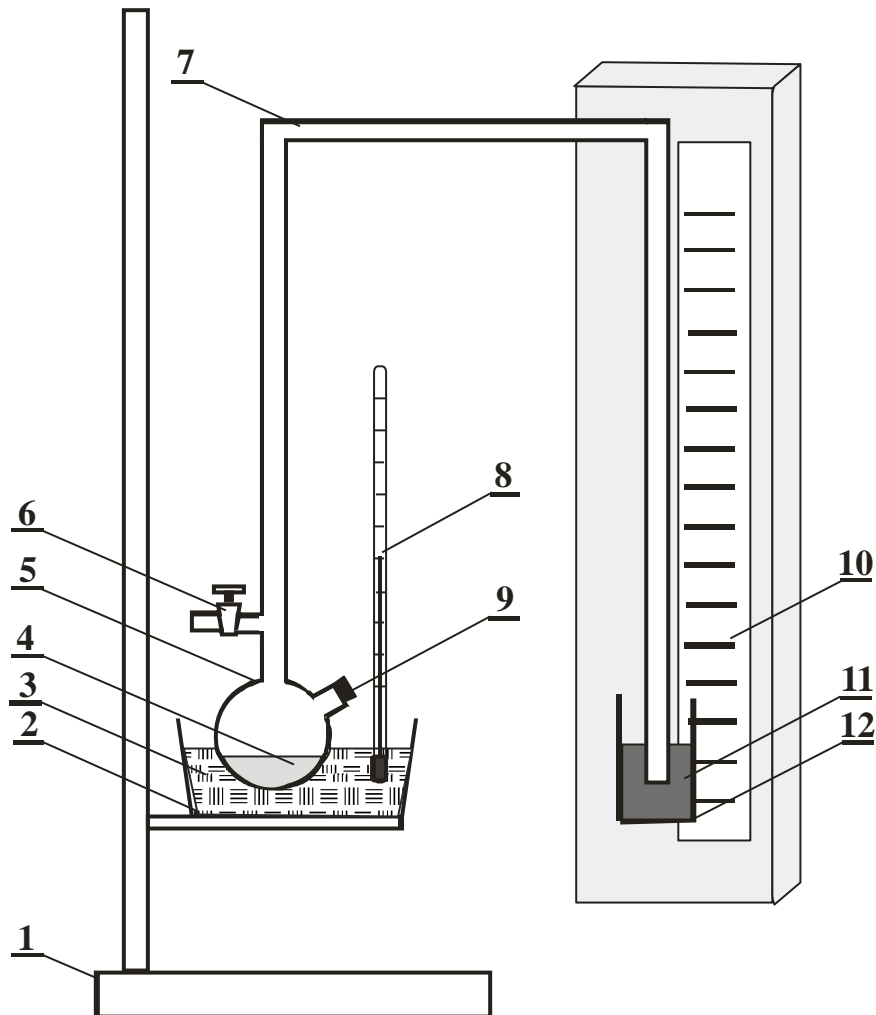
Мольною теплотою плавлення зветься кількість теплоти, що поглинається під час рівноважного ізотермічного переходу 1 моля речовини із твердого стану до стану рідини.

Перехід речовини з кристалічного стану до стану рідини супроводжується незначною зміною об'єму. Тому різниця  $V_p - V_r$  дуже мала і, як мож-

на бачити з рівняння (5.7), з підвищенням зовнішнього тиску температура плавлення майже не змінюється.

Плавлення багатьох речовин супроводжується підвищенням об'єму, тобто  $V_p - V_t > 0$ . У цьому випадку  $\frac{dT}{dP} > 0$ , тобто підвищення тиску призводить до підвищення температури плавлення. Для більшості металів підвищення тиску на 100 атмосфер підвищує температуру плавлення не більше ніж на один градус. Для деяких речовин, плавлення яких супроводжується зменшенням об'єму (лід, вісмут, деякі сорти чавуну), підвищення тиску призводить, навпаки, до зменшення температури плавлення

## 5.2 Установка для визначення тиску насиченої пари рідини



1 – штатив; 2 – термостат; 3 – охолоджуюча суміш; 4 – рідина, що досліджується; 5 – посудина для рідини; 6 – відгалуження із скляним краном для викачування повітря із посудини; 7 – скляна трубка; 8 – термометр; 9 – відгалуження для наповнення посудини рідиною; 10 – міліметрова шкала; 11 – ртуть; 12 – стакан.

## Рисунок 5.1 – Схема установки для вимірювання тиску насиченої пари рідини

Установка складається з кулеподібної посудини 5 (рис. 5.1) з двома відгалуженнями. Відгалуження 9 призначено для наповнення посудини 1 рідиною, що досліджується, після чого воно щільно закорковується. Через відгалуження 6 із скляним краном викачують повітря із посудини, яка з'єднана із скляною трубкою 7, кінець якої занурено в стакан із ртуттю 12. Поряд із скляною трубкою розташована міліметрова шкала 10, її закріплено на стояку штативу 1. Посудину 5 з рідиною 4 розташовано в термостаті 2, в якому знаходиться охолоджуюча суміш 3 та термометр 8. За допомогою штативу 1 встановлюють термостат на потрібну висоту.

Лаборант наливає до склянки 12 біля 50...70 мл ртуті, занурює кінець скляної трубки 7 в рідку ртуть, наливає до посудини 5 біля 20...30 мілілітрів ефіру. Отвір 9 щільно закорковують гумовою пробкою.

За допомогою гумової трубки скляний кран з'єднують з насосом Комовського, відкривають кран та викачують повітря із посудини 5 та скляної трубки 7 доти, поки рівень ртуті не сягне принаймні позначки 300...400 мм. Потім кран 6 щільно закривають, насос від'єднують. Якщо рівень ртуті у трубці падає, це вказує на неповну герметичність. У цьому разі слід після усунення причини негерметичності знову відкачати повітря з посудини.

Під час роботи з установкою слід бути обережним з ртуттю, пари якої мають токсичні властивості. Ні в якому разі не можна виймати скляну трубку 7 з ртуті, не треба відкривати кран 6, виймати пробку із отвору 9, бо при цьому різке підвищення тиску всередині посудини призводить до викиду ртуті із склянки 12. У випадку виявлення окремих краплин ртуті на робочому столі слід негайно припинити роботу та сповістити про це лаборанта або викладача.



### 5.3 Проведення досліду

Виміри тиску насиченої пари ефіру проводять при температурах – 10°C, 0°C, + 10°C.

У термостат вміщують подрібнений лід, термометр та кулеподібну посудину 5 з ефіром. Безперервно переміщують скляною паличкою вміст термостату, додають до нього невеличкими порціями нітрат амонію, знижуючи температуру до – 10°C. Цю температуру в межах 1°C підтримують 1...3 хвилини, додаючи при необхідності сіль або лід. За цей час ефір охолоджується до температури термостату, виникає рівновага між рідиною та її паром.

Відмічають на шкалі верхній рівень ртуті  $h_1$  в трубці та нижчий рівень  $h_2$  в стаканчику. Ці дані заносять до табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Тиск насиченої пари ефіру при різних температурах

Атмосферний тиск  $P_{ат} =$  Па

Температура повітря  $t =$  °C

Температура досліду		Рівень ртуті		Тиск ртутного стовпчика $P_0$		Тиск пари ефіру $P = P_{ат} - P_0$ , Па	$lgP$
°C	K	верхній $h_1$	нижній $h_2$	мм	Па		
- 10	263						
0	273						
+ 10	283						

З термостату виймають частину льоду, додають водопровідної води, встановлюючи температуру термостату 0°C. Відмічають рівні ртуті  $h_1$  та  $h_2$ . Після цього з термостату виймають весь лід та невеличкими порціями додають воду до встановлення температури +10°C. Відмічають рівні  $h_1$  та  $h_2$ . Дані заносять до табл. 5.1. Відмічають за барометром атмосферний тиск та температуру повітря, ці дані також заносять до табл. 5.1.

Після проведення досліду установку слід передати лаборанту, її обслуговування проводить тільки лаборант.

#### 5.4 Обробка результатів

1 Обчислити тиск ртутного стовпчика за формулою

$$P_0 = h_1 - h_2 . \quad (5.8)$$

2 Обчислити тиск ртутного стовпчика в паскалях. Для цього дані в міліметрах ртутного стовпчика помножити на 133,22. Результат занести до табл. 5.1.

3 Обчислити тиск насиченої пари ефіру для кожної температури:

$$P = P_{\text{ат}} - P_0 , \quad (5.9)$$

де  $P_{\text{ат}}$  – атмосферний тиск, Па;  $P_0$  – тиск ртутного стовпчика, Па.

4 Обчислити  $\lg P$  для кожної температури з точністю до 5 знаків.

5 Знайти мольну теплоту випаровування ефіру за формулою (5.6), взявши з табл. 5.1 дані про тиск насиченої пари ефіру при температурах 263 та 283 К.

#### 5.5 Порядок оформлення звіту

1 Коротко записати порядок виконання досліду.

2 Накреслити табл. 5.1, заповнити її дослідними даними, скориставшись рівняннями (5.8) та (5.9).

3 Обчислити мольну теплоту випаровування ефіру за формулою (5.6).

#### 5.6 Контрольні питання

1 Чому відбувається випаровування рідини ?

2 Які молекули можуть переходити в газову фазу ?

3 Чому у відкритій посудині вся рідина може повністю випаритися ?

4 Від чого залежить швидкість випаровування рідини ?

5 Від чого залежить швидкість конденсації пари ?

- 6 У чому полягає динамічний характер рівноваги рідина – пар ?
- 7 Яка пара зветься насиченою ?
- 8 Від чого залежить тиск насиченої пари ?
- 9 Написати рівняння залежності тиску насиченої пари рідини від температури.
- 10 Які припущення були зроблені для інтегрування рівняння Клаузіуса–Клапейрона ?
- 11 Що зветься мольною теплотою випаровування рідини ?
- 12 Чому температура плавлення мало змінюється при збільшенні тиску?
- 13 В якому випадку збільшення тиску призводить до зниження температури плавлення металу ?
- 14 Що таке мольна теплота плавлення ?
- 15 З яких головних частин складається прилад для вимірювання тиску насиченої пари ?
- 16 Як приготувати охолоджуючу суміш для температури нижче 0°C ?

## **6 РОБОТА 6**

### **ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ РЕАКЦІЇ**

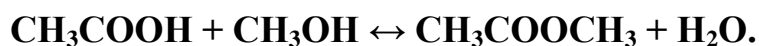
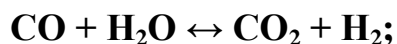
Мета роботи

- 1 Ознайомлення з параметрами оборотної гомогенної реакції.
- 2 Ознайомлення з методом дослідження рівноваги гомогенної реакції.
- 3 Визначення константи рівноваги гомогенної реакції:



#### **6.1 Короткі теоретичні відомості**

Розрізняють хімічні реакції гомогенні та гетерогенні. Гомогенні реакції здійснюються в одній фазі. Прикладом можуть бути реакції

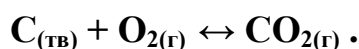


У першій реакції усі реагуючі речовини знаходяться в газовій фазі, в другій реакції – утворюють рідкий розчин.

Гетерогенні реакції відбуваються на поверхні розподілу фаз. До таких реакцій відносяться багато реакцій, що відбуваються в печах, домнах, реакції випалу та ін. Наприклад, розклад вапняку:



або горіння вугілля:



Розглянемо оборотну реакцію, яка відбувається між газоподібними речовинами А, В, С, D:



де **a,b,c,d** – стехіометричні коефіцієнти реагуючих речовин А,В,С та D.

У залежності від умов ця реакція може відбуватися самодовільно в напрямку утворення кінцевих речовин С та D, або в напрямку утворення початкових речовин А та В. До таких умов належать концентрації реагуючих речовин (початкових та кінцевих), температура та тиск. Зміна однієї з умов може призвести до зміни напрямку перебігу оборотної реакції.

Хімічна реакція відбувається самодовільно до утворення рівноваги між реагуючими речовинами. Рівновага в системі, що встановилася внаслідок двосторонньої реакції, зветься хімічною рівновагою. Якщо рівновага вже встановилася, концентрації усіх речовин не змінюються, що є характерною ознакою рівноваги. Хімічну рівновагу звичайно характеризують константою рівноваги:

$$\mathbf{K_c = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}}, \quad (6.1)$$

де **K<sub>c</sub>** – константа хімічної рівноваги реакції, виражена через рівноважні концентрації реагуючих речовин А, В, С та D.

Для реакцій в газовій фазі константу рівноваги звичайно виражають через рівноважні парціальні тиски реагуючих газів. У цьому випадку константа хімічної рівноваги має такий вигляд:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (6.2)$$

де  $P_A, P_B, P_C, P_D$  – рівноважні парціальні тиски реагуючих газів А, В, С, D.

З рівняння (6.1) ясно, що в умовах рівноваги концентрації усіх речовин, що беруть участь в реакції, пов'язані між собою. Зміна концентрації будь-якої реагуючої речовини призводить до відповідної зміни концентрацій інших речовин, які беруть участь в реакції, при цьому система приходить до нової рівноваги з таким же значенням константи рівноваги даної реакції. Таким чином, константа рівноваги не залежить від концентрацій початкових та кінцевих речовин, а відображає тільки відносний склад рівноважної системи.

Константа рівноваги є сталою величиною для даної реакції, вона залежить лише від температури. Знаючи константу рівноваги, можна розрахувати вихід продуктів реакції, тобто визначити ступінь перетворення початкових речовин в кінцеві.

Якщо константа рівноваги реакції менше, ніж  $10^{-10}$ , то можна вважати, що реакція в прямому напрямку практично не проходить, вихід продуктів практично дорівнює нулю. Якщо константа рівноваги реакції більше ніж  $10^{10}$ , то вважається, що реакція відбувається в прямому напрямку практично до кінця, тобто початкові речовини повністю перетворюються в кінцеві речовини.

Під час дослідження хімічної реакції дуже важливо знати, в якому напрямку буде проходити реакція за даною концентрацією реагуючих речовин. Відповідно до другого закону термодинаміки кожний самовільний процес, в тому числі хімічна реакція, проходить в напрямку зменшення

термодинамічного потенціалу (енергії Гіббса або енергії Гельмгольца). Якщо реакція між ідеальними газами проходить в ізохорно-ізотермічних умовах ( $V = \text{const}$  та  $T = \text{const}$ ), то напрямок такої реакції в залежності від складу системи визначається за допомогою енергії Гельмгольца, зміна якої в залежності від складу системи відображується рівнянням ізотерми реакції

$$\Delta A_T = \left( RT \ln \frac{C'_C \cdot C'_D}{C'_A \cdot C'_B} - \ln K_c \right), \quad (6.3)$$

де  $\Delta A_T$  – енергія Гельмгольца реакції при температурі  $T$ ;  $C'_A, C'_B, C'_C, C'_D$  – нерівноважні концентрації реагуючих газів А, В, С, D відповідно;  $K_c$  – константа рівноваги, яка виражена через рівноважні молярні концентрації реагуючих речовин.

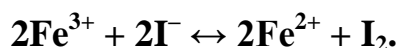
Якщо для даного складу системи  $\Delta A_T < 0$ , то реакція може відбуватися в бік утворення кінцевих речовин (тобто в прямому напрямку). У стандартних умовах реакції концентрації кожної реагуючої речовини дорівнюють 1 моль/л (1 кмоль/м<sup>3</sup>), тобто  $C'_A = C'_B = C'_C = C'_D = 1$  моль/л, тоді рівняння ізотерми хімічної реакції набуває вигляду

$$\Delta A_T = - RT \ln K_c. \quad (6.4)$$

Реакція відновлення іонів тривалентного заліза іонами йодиду відбувається оборотно:



або в іонному вигляді:

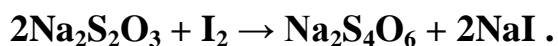


Константа рівноваги цієї реакції

$$K_c = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{I}_2}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot C_{\text{I}^-}^2}, \quad (6.5)$$

де  $C_{\text{Fe}^{3+}}, C_{\text{Fe}^{2+}}, C_{\text{I}^-}, C_{\text{I}_2}$  – рівноважні концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{I}^-$  та молекул  $\text{I}_2$  відповідно. Рівноважні концентрації речовин, що беруть участь в реакції, визначають шляхом титрування йоду робочим розчином

тіосульфату натрію:



## 6.2 Проведення досліду

Беруть дві пронумеровані мірні колби місткістю 100 мілілітрів. В першу наливають за допомогою бюретки 50 мл 0,05 М розчину  $\text{FeCl}_3$ , в другу – 50 мл 0,05 М розчину  $\text{KI}$ .

Для титрування беруть 4 конічні колби місткістю 100 мілілітрів. У кожную колбу наливають приблизно по 50 мл дистильованої води, ставлять колби з водою для охолодження на лід в кристалізатор на 3...5 хвилин.

Вміст першої мірної колби (50 мл 0,05 М розчину  $\text{FeCl}_3$ ) виливають у другу колбу, в якій знаходиться 50 мл 0,05 М розчину  $\text{KI}$ . Момент зливання розчинів фіксують за годинником та вважають початком реакції. Через  $\approx 5$  хвилин з моменту зливання розчинів відбирають піпеткою 10 мл розчину, переносять пробу в охолоджену конічну колбу для титрування. У холодному розведеному розчині реакція майже не відбувається, і тому маємо змогу визначити концентрацію йоду.

Одразу після відбору проби йод, що виділився, титрують 0,02 н розчином тіосульфату натрію до блідо-жовтого забарвлення розчину, потім додають кілька крапель розчину крохмалю (виникає синє забарвлення розчину) та продовжують титрування розчином тіосульфату до знебарвлення слабкого синього забарвлення.

Відбір проби піпеткою (10 мл) повторюють кожні 5 хвилин, титруючи кожную пробу тіосульфатом натрію. Однакова кількість мілілітрів розчину тіосульфату натрію, що пішла на титрування йоду в двох послідовно взятих пробах, вказує на те, що рівновага вже встановилася. Знайдені дані вносять до табл. 6.1. Відмічають температуру в приміщенні лабораторії.

Таблиця 6.1 – Результати титрування

Номер проби	Час відбору проби, хв	Об'єм розчину тіосульфату, що пішов на титрування проби, мл
1	5	
2	10	
3	15	
4	20	
5	25	
-.-.-.-..	-.-.-.-..	

### 6.3 Обробка результатів

1 Обчислити рівноважну молярну концентрацію йоду в розчині, що досліджується:

$$C_{I_2} = C_{Na_2S_2O_3} \frac{V_1}{2V_2}, \quad (6.6)$$

де  $C_{Na_2S_2O_3}$  – концентрація розчину тіосульфату натрію;  $V_1$  – об'єм розчину тіосульфату натрію, що витрачено на титрування останньої проби, мл;  $V_2$  – об'єм проби, взятої для титрування,  $V_2 = 10$  мл.

2 Обчислити рівноважну концентрацію  $Fe^{2+}$  згідно з формулою

$$C_{Fe^{2+}} = 2C_{i_2}. \quad (6.7)$$

3 Обчислити початкову концентрацію  $FeCl_3$ :

$$C_{FeCl_3} = C_0 \frac{V_{FeCl_3}}{V_{FeCl_3} + V_{KI}}, \quad (6.8)$$

де  $C_0$  – концентрація початкового розчину  $FeCl_3$ ;  $V_{KI}$ ,  $V_{FeCl_3}$  – об'єми розчинів  $KI$  та  $FeCl_3$  відповідно, які взято для проведення реакції, мл.

4 Обчислити рівноважну концентрацію іонів  $Fe^{3+}$  за формулою



$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{FeCl}_3} - 2C_{\text{I}_2} . \quad (6.9)$$

5 Обчислити початкову концентрацію KI за формулою

$$C_{\text{KI}} = C_0 \frac{V_{\text{KI}}}{V_{\text{FeCl}_3} + V_{\text{KI}}} , \quad (6.10)$$

де  $C_0$  – концентрація початкового розчину KI.

6 Обчислити рівноважну концентрацію іонів  $\Gamma^-$  за формулою

$$C_{\Gamma^-} = C_{\text{KI}} - 2C_{\text{I}_2} . \quad (6.11)$$

7 Обчислити константу рівноваги реакції за рівнянням (6.5).

8 Обчислити енергію Гельмгольца реакції за рівнянням (6.4).

#### 6.4 Порядок оформлення звіту

- 1 Коротко записати порядок проведення досліду.
- 2 Накреслити табл. 6.1 та заповнити її даними досліду.
- 3 Обчислити рівноважні концентрації реагуючих речовин за рівняннями (6.6), (6.7), (6.9), (6.11).
- 4 Обчислити константу рівноваги реакції за рівнянням (6.5).
- 5 Обчислити енергію Гельмгольца реакції за рівнянням (6.4).

#### 6.5 Контрольні питання

- 1 Які реакції зветься гомогенними ? Гетерогенними ?
- 2 Який стан системи зветься хімічною рівновагою ?
- 3 Що є характерною ознакою хімічної рівноваги ?
- 4 Вказати способи виразу константи рівноваги.
- 5 Що відображає константа рівноваги ?
- 6 Від чого залежить константа рівноваги ?
- 7 При якому значенні константи рівноваги вважається, що реакція відбувається практично до кінця ?
- 8 Що відображає рівняння ізотерми хімічної реакції?

9 В якому випадку реакція відбувається у бік утворення кінцевих речовин – коли  $\Delta A < 0$  чи коли  $\Delta A > 0$  ?

10 Вказати стандартні умови реакції.

11 Чому рівноважна концентрація іонів  $Fe^{2+}$  дорівнює подвійній рівноважній концентрації йоду?

12 Навіщо конічні колби з водою для титрування охолоджують?

13 На що вказує однаковий об'єм розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування в двох послідовно взятих пробах ?

## 7 РОБОТА 7

### ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ УТВОРЕННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ

#### Мета роботи

- 1 Ознайомлення з основними уявленнями про розчин.
- 2 Визначення теплоти розчинення  $KBr$  та  $KCl$  у воді.
- 3 Визначення теплоти розчинення твердого розчину.
- 4 Визначення теплоти утворення твердого розчину.

#### 7.1 Короткі теоретичні відомості

Розчином зветься гомогенна система, що складається з двох або більшої кількості компонентів, склад якої може безперервно змінюватись в певних межах (до утворення насиченого розчину).

Розчини поділяють на ідеальні та реальні. Ідеальним вважається розчин, в якому відсутня хімічна взаємодія між компонентами і немає взаємного впливу частинок речовин, що складають розчин. Утворення ідеального розчину відбувається без виділення або поглинення теплоти ( $\Delta H = 0$ ), а також без зміни об'єму системи (об'єм розчину дорівнює сумі об'ємів компонентів). Ентальпія бінарного розчину дорівнює сумі ентальпій чистих компонентів:

$$\Delta H^0 = n_A \Delta H_A^0 + n_B \Delta H_B^0, \quad (7.1)$$

де  $\Delta H_A^0, \Delta H_B^0$  – мольні ентальпії чистих речовин А та В;  $n_A, n_B$  – кількість молей компонентів А та В.

Об'єм бінарного розчину

$$V = n_A V_A^0 + n_B V_B^0, \quad (7.2)$$

де  $V_A^0$  та  $V_B^0$  – мольні об'єми чистих компонентів А та В.

Ідеальні розчини утворюються з компонентів, фізико-хімічні властивості яких близькі. Прикладом таких розчинів можуть бути системи  $C_2H_5OH-CH_3OH$ , розплави металів Fe–Co та оксидів FeO та MnO та ін.

Фізична теорія розчинів Вант-Гоффа розглядає стан розчиненої речовини як стан ідеального газу, а розчин – як механічну суміш кількох компонентів. Розчинена речовина поводить себе в деяких відношеннях так, якби вона знаходилася в газоподібному стані. Як і в газах, тільки повільніше, в розчинах спостерігається дифузія, завдяки якій утворюється та підтримується однакова по усьому об'єму концентрація розчиненої речовини. Для ідеального розчину такі властивості, як осмотичний тиск, тиск пари над розчином, підвищення температури кипіння, зниження температури замерзання розчину знаходяться в лінійної залежності від концентрації розчиненої речовини. Ці властивості зумовлені не природою розчиненої речовини, а концентрацією її частинок.

Утворення реальних розчинів супроводжується виділенням або поглиненням теплоти, зміною об'єму системи або появою забарвлення розчину. Ці зовнішні ознаки утворення реальних розчинів є характерними ознаками хімічних процесів, в результаті яких завжди утворюються нові речовини. Під час утворення реального розчину відбувається не тільки подрібнення речовини, що розчиняється (фізичний процес, що протікає з поглиненням теплоти), але одночасно відбувається хімічна взаємодія розчинника з речовиною, що розчиняється, з утворенням сполук (сольватів) та виділенням теплоти. Так, наприклад, розчинення сірчаної кислоти у воді супрово-

джується утворенням нестійких сполук сірчаної кислоти з водою змінного складу (гідратів) та виділенням теплоти.

Д.І.Менделєєв на підставі одержаного їм великого експериментального матеріалу з дослідження розчинів створив хімічну теорію розчинів, суть якої полягає в тому, що під час розчинення відбувається взаємодія між компонентами з утворенням нестійких сполук змінного складу – сольватів (у випадку, коли розчинником є вода, ці сполуки зветься гідратами). Слід мати на увазі, що тільки частина розчиненої речовини вступає в хімічну взаємодію з розчинником, а решта її знаходиться в розчині в подрібненому вільному стані.

Підтвердженням цієї теорії може бути утворення кристалогідратів з насичених водних розчинів. Наприклад, після обережного випаровування розчину карбонату натрію залишається кристалогідрат  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Згідно з хімічною теорією розчин розглядають як гомогенну систему, що складається з розчиненої речовини, розчинника та продуктів їх взаємодії, а процес розчинення – як фізико-хімічний процес.

Для реальних розчинів немає лінійної залежності властивостей розчину (осмотичного тиску, тиску пари над розчином, підвищення температури кипіння, зниження температури замерзання розчину) від концентрації розчиненої речовини.

Ентальпія бінарного реального розчину дорівнює сумі ентальпій чистих компонентів та ентальпії утворення розчину:

$$\Delta H = \Delta H_A^0 + \Delta H_B^0 + \Delta H_{\text{утв}}, \quad (7.3)$$

де  $\Delta H_A^0$ ,  $\Delta H_B^0$  – ентальпії чистих компонентів А та В;  $\Delta H_{\text{утв}}^0$  – ентальпія утворення реального розчину з компонентів А та В. Ентальпією утворення розчину зветься зміна ентальпії системи в результаті утворення одного моля реального розчину з чистих компонентів.

Деякі кристалічні речовини, близькі за складом та будовою молекул, можуть утворювати тверді розчини. Такі речовини називають ізоморфними.

Твердий розчин являє собою тверду фазу змінного складу, його склад може змінюватися в широких межах, зберігаючи систему гомогенною. Характерним прикладом твердого розчину може бути сплав Ag – Au.

В кристалічній решітці твердого розчину Ag – Au заміщення атомів золота атомами срібла або навпаки не викликає в кристалі значних напруг, які можуть призвести до розкладу його на два різних кристали, тому що срібло та золото мають дуже близькі кристалографічні характеристики та іонні радіуси. До подібних систем належать також системи NaCl – NaBr, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O – D<sub>2</sub>O та деякі інші. В таких системах склад може змінюватися в широких межах (від 0 до 100 %), не змінюючи типу кристалічної решітки.

Теплоту утворення твердого розчину з твердих компонентів не можна визначити експериментально, тому що процес утворення твердого розчину при кімнатній температурі є дуже повільним. Тому калориметричним шляхом визначають теплоту розчинення твердого розчину Q<sub>AB</sub> і потім теплоту розчинення окремо компонентів А та В у тому ж розчиннику – Q<sub>A</sub> та Q<sub>B</sub>. Теплоту утворення одного моля твердого розчину обчислюють за допомогою закону Гесса згідно з рівнянням

$$Q_{\text{утв.}} = Q_{\text{AB}} - (Q_{\text{A}} + Q_{\text{B}}). \quad (7.4)$$

Для твердого ідеального розчину теплота утворення дорівнює нулю. Відмінність між Q<sub>AB</sub> та сумою (Q<sub>A</sub> + Q<sub>B</sub>) вказує на те, що сплав являє собою неідеальний розчин, при цьому знак величини теплоти розчинення при утворенні твердого розчину є показником того, як сильно змінюються властивості компонентів в розчині внаслідок взаємодії між ними.

## 7.2 Визначення теплоти розчинення хлориду калію

Збирають калориметр згідно зі схемою рис. 2.2. Мірним циліндром відміряють 291 мілілітрів дистильованої води і наливають її в стакан місткістю 600 мілілітрів. На фільтрувальному папірці зважують 8,95 грамів солі

KCl з точністю 0,01 г. Зважену сіль обережно переносять з допомогою лійки до пробірки. Пробірку з сіллю розміщують в калориметрі та збирають калориметр згідно з рис. 2.2.

Таблиця 7.1 – Початкові кількості солі та води для визначення теплоти утворення твердого розчину

Маса солі та води	KCl	KBr	KCl +KBr
Маса солі, г	8,95	14,28	23,23
Маса води, г	291,05	285,72	276,73
Маса солі та води, г	300,00	300,00	300,00

Таблиця 7.2 – Відліки за термометром при визначенні теплоти розчинення

Сіль	Період	Час відліку, хв							Температура, °C		
		0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	t <sub>п</sub>	t <sub>к</sub>	Δt
KCl	Початковий										
	Головний										
	Кінцевий										
KBr	Початковий										
	Головний										
	Кінцевий										
KCl+ KBr	Початковий										
	Головний										
	Кінцевий										

Калориметричний дослід складається з трьох періодів: початкового, головного та кінцевого. Переконавшись в тому, що в калориметрі не відбувається зміна температури, фіксують показання термометру та вмикають секундомір. Відліки показань термометру фіксують в табл. 7.2 кожні 30 се-

кунд протягом двох хвилини, після чого висипають сіль з пробірки через лійку 5 в хімічний стакан 2, ставлять пробірку на своє місце та, перемішуючи воду скляною паличкою, починають розчинення солі. Цим закінчується початковий період та починається головний. Кожні 30 секунд записують в табл. 7.2 показання термометру.

Головний період вважається закінченим тоді, коли знову настає рівний хід температури. Тривалість головного періоду біля 2 – 3 хвилин. Під час кінцевого періоду роблять ще 5 відліків температури кожні 30 секунд, записують дані до табл. 7.2. На цьому калориметричний дослід закінчується.

Теплоту розчинення хлориду калію обчислюють за формулою

$$Q_{\text{KCl}} = \frac{KM(t_{\text{к}} - t_{\text{п}})}{m}, \quad (7.5)$$

де  $K$  – стала калориметру, Дж/К (написано на приладі);  $M$  – мольна маса KCl;  $t_{\text{к}}$  – кінцева температура калориметричного дослід (останній відлік температури головного періоду);  $t_{\text{п}}$  – початкова температура калориметричного дослід (останній відлік температури початкового періоду);  $m$  – маса KCl, г.

### 7.3 Визначення теплоти розчинення броміду калію

Мірним циліндром відміряють 285,7 мілілітрів дистильованої води, наливають її в стакан. На фільтрувальному папірці зважують 14,28 грамів KBr з точністю 0,01 г, сіль переносять до сухої пробірки. Збирають калориметр згідно з рис. 2.2, проводять калориметричний дослід, як це робилося в першому досліді. Усі дані заносять до таблиці 7.2. Теплоту розчинення KBr обчислюють за формулою

$$Q_{\text{KBr}} = \frac{KM(t_{\text{к}} - t_{\text{п}})}{m}, \quad (7.6)$$

де  $K$  – стала калориметру, Дж/К;  $M$  – мольна маса KBr;  $t_{\text{к}}$  – кінцева темпе-

ратура калориметричного дослід (останній відлік температури головного періоду);  $t_{\text{п}}$  – початкова температура калориметричного дослід (останній відлік температури початкового періоду);  $m$  – маса KBr, г.

#### 7.4 Визначення теплоти розчинення твердого розчину

Мірним циліндром відміряють 277 мілілітрів дистильованої води. На фільтрувальному папірці зважують 23,23 грамів приготованої суміші твердого розчину KCl та KBr, переносять наважку до пробірки. Збирають калориметр за рис. 2.2, проводять калориметричний дослід. Дані дослід заносять до табл. 7.2.

Теплоту розчинення твердого розчину обчислюють за формулою

$$Q_{\text{KCl+KBr}} = \frac{K(M_1 + M_2)(t_{\text{к}} - t_{\text{п}})}{m}, \quad (7.7)$$

де  $K$  – стала калориметру, Дж/К;

$M_1$  – мольна маса KCl;  $M_2$  – мольна маса KBr;

$t_{\text{к}}$  – кінцева температура калориметричного дослід (останній відлік температури головного періоду);

$t_{\text{п}}$  – початкова температура калориметричного дослід (останній відлік температури початкового періоду);

$m$  – маса суміші KCl +KBr, г.

Теплоту утворення одного молю твердого розчину обчислюють за формулою (7.4).

#### 7.5 Порядок оформлення звіту

- 1 Коротко записати порядок виконання дослід.
- 2 Накреслити табл. 7.1, заповнити її початковими даними.
- 3 Накреслити табл. 7.2, заповнити її дослідними даними для кожного калориметричного дослід.
- 4 Обчислити теплоту розчинення KCl за формулою (7.5).
- 5 Обчислити теплоту розчинення KBr за формулою (7.6).



6 Обчислити теплоту розчинення твердого розчину КСІ та КВг за формулою (7.7).

7 Обчислити теплоту утворення одного молю твердого розчину за формулою (7.4).

### **7.6 Контрольні питання**

- 1 Що зветься розчином?
- 2 Вказати особливості утворення ідеального розчину.
- 3 У чому полягає фізична теорія розчинів?
- 4 Які властивості ідеальних розчинів знаходяться в лінійної залежності від концентрації розчиненої речовини?
- 5 Вказати зовнішні ознаки утворення реальних розчинів.
- 6 У чому полягає суть хімічної теорії розчинів ?
- 7 Що зветься теплотою розчинення солі ?
- 8 Що являє собою твердий розчин ?
- 9 Які речовини зветься ізоморфними ?
- 10 Яку особливість мають тверді розчини ?
- 11 Чому не можна виміряти експериментально теплоту утворення твердого розчину ?

## **8 РОБОТА 8**

### **ВИЗНАЧЕННЯ РОЗЧИННОСТІ ТВЕРДОЇ РЕЧОВИНИ**

#### Мета роботи

- 1 Ознайомлення з різними способами відображення концентрацій розчину.
- 2 Ознайомлення з методом визначення розчинності твердої речовини.
- 3 Визначення розчинності карбонату натрію.
- 4 Відображення концентрації насиченого розчину карбонату натрію

різними способами.

### 8.1 Короткі теоретичні відомості

При зануренні в рідину твердої речовини молекули розчинника притягуються до молекул поверхневого шару твердої речовини, утворюючи нестійкі хімічні сполуки – сольвати. В окремому випадку, якщо розчинником є вода, ці сполуки зветься гідратами, а сам процес їх утворення – гідратацією.

Сольватовані або гідратовані частинки речовини, що розчиняється, переходять до розчину завдяки кінетичній енергії молекул розчинника та як результат дифузії розподіляються на увесь об'єм розчину. З поверхні твердої речовини знімається розчинником новий шар молекул, які, в свою чергу, розподіляються на увесь об'єм розчину.

Таким чином, процес розчинення твердої речовини в рідині є фізико-хімічним процесом, в якому відбувається сольватація (або гідратація) та роздрібнювання речовини, що розчиняється, до стану молекул або іонів з наступною дифузією їх по всьому об'єму розчину. Швидкість розчинення залежить від природи речовини, що розчиняється, природи розчинника, температури, величини поверхні розподілу між твердою речовиною та розчинником, та швидкості дифузії. Подрібнення речовини, що розчиняється, збільшує його загальну поверхню, а перемішування значно прискорює дифузію. Збільшення температури на кожні 10°C збільшує швидкість розчинення твердої речовини в 2 – 3 рази. Тому звичайно проводять розчинення твердої подрібненої речовини, перемішуючи розчин, нагрітий до 60...70 °C.

З появою в розчині частинок речовини, що розчиняється, починається процес, зворотний розчиненню – виділення частинок з розчину. Частинки, що знаходяться в безперервному русі, при зіткненнях з поверхнею твердої речовини, притягуються до неї, утворюючи новий шар. Швидкість цього

зворотного процесу залежить від концентрації розчиненої речовини. З розчиненням речовини її концентрація збільшується, що призводить до збільшення швидкості процесу. Через деякий час встановлюється такий стан системи, коли швидкість розчинення речовини дорівнює швидкості виділення цієї речовини з розчину, тобто встановлюється рівновага в системі “надлишок речовини, що розчиняється – насичений розчин”.

Розчин, що знаходиться в рівновазі з надлишком розчиненої речовини, зветься насиченим. У такому розчині вже не може більше розчинитися речовина, тому концентрація насиченого розчину кількісно відображає розчинність речовини при даних умовах.

При охолодженні гарячих насичених розчинів надлишок розчиненої речовини виділяється у вигляді кристалів. У деяких випадках, якщо розчин охолоджується повільно та обережно, виділення кристалів не спостерігається, при цьому утворюється розчин, в якому розчиненої речовини значно більше, ніж її можна розчинити при даній температурі. Такі розчини вперше були одержані російським академіком Т. Є. Ловіцем, він назвав їх перенасиченими.

Перенасичені розчини можуть довгий час залишатися без змін. При внесенні в такий розчин кількох кристалів тої речовини, що в ньому розчинена, через деякий час увесь надлишок розчиненої речовини кристалізується.

Розчинність залежить від природи речовини, розчинника та температури, може змінюватися в досить широких межах (від кількох тисячних граму до сотень грамів речовини, яка може розчинитися в 100 г рідини), наприклад, при 25 °C в 100 г води може розчинитися  $2,42 \cdot 10^{-4}$  г  $\text{BaSO}_4$ , 36 г  $\text{NaCl}$  або 281 г  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .

Розчинність можна кількісно виразити, вказавши концентрацію насиченого розчину: нормальність, процентну концентрацію, густину або іншу концентрацію. Нормальністю розчину зветься кількість еквівалентів (екві-

валентних мас) розчиненої речовини в одному літрі розчину:

$$C_n = \frac{m}{m_e V}, \quad (8.1)$$

де  $C_n$  – нормальна концентрація(нормальність) , екв/л;  $m$  – маса розчиненої речовини, г;  $m_e$  – еквівалентна маса розчиненої речовини в г/екв;  $V$  – об'єм розчину в літрах.

Еквівалентна маса – це маса одного еквіваленту в грамах. Еквівалентом зветься така кількість речовини, яка з'єднується з одним молекул атомів водню або заміщує таку ж кількість атомів водню в хімічних реакціях.

Густина або питома маса розчину – це маса одного мілілітру розчину в грамах. Вона залежить від природи та концентрації розчиненої речовини, температури. Так, наприклад, при 20 °С густини 10% та 20% водних розчинів хлориду натрію дорівнює відповідно 1,0707 та 1,1478 г/мл. Вимірювання густини розчину проводять ареометрами. Знаючи густину розчину, за таблицею можна знайти концентрацію розчиненої речовини.

## 8.2 Проведення досліду

Відміряють приблизно 200 мілілітрів дистильованої води за допомогою мірного циліндра, переносять її у конічну колбу місткістю 250 мілілітрів. На технічних вагах зважують приблизно 23...24 г гідрокарбонату натрію  $\text{NaHCO}_3$ . Наважку переносять до конічної колби з водою. Колбу з водою та гідрокарбонатом натрію нагрівають до 30...35 °С, безперервно розмішуючи, розчиняють наважку протягом 10 – 15 хвилин. Потім охолоджують насичений розчин до кімнатної температури під краном. Після відстоювання протягом 5...7 хвилин розчин акуратно зливають в іншу колбу. Вибирають піпеткою точно 10 мілілітрів насиченого розчину гідрокарбонату натрію, переносять його в конічну колбу місткістю 100 мл, додають 20...25 мл дистильованої води та 2...3 краплі розчину метилоранжу.

Бюретку промивають 1н розчином соляної кислоти, заповнюють бю-

ретку тим же розчином соляної кислоти до нульової позначки.

Приготовлений зразок розчину гідрокарбонату натрію титрують 1н розчином соляної кислоти до переходу жовтого забарвлення у блідо-рожеве. Наприкінці титрування соляну кислоту додають крапля за краплею при безперервному розмішуванні вмісту колби. Записують до табл. 8.1 об'єм соляної кислоти, витрачений на титрування розчину гідрокарбонату натрію.

Піпеткою місткістю 10 мл беруть нову порцію насиченого розчину гідрокарбонату натрію, проводять повторне титрування. Дані цього титрування також вносять до табл. 8.1.

Різниця між об'ємами 0,1 н розчину соляної кислоти, що витрачено на перше та друге титрування, не повинна перебільшувати 0,1 мл. Якщо різниця перебільшує 0,1 мл, то титрують третю порцію розчину. Залишок насиченого розчину карбонату натрію переносять до мірного циліндру та вимірюють густину розчину ареометром із шкалою 1,00...1,20.

Таблиця 8.1 – Об'єм соляної кислоти, витрачений на титрування проб розчину гідрокарбонату натрію

Номер проби	Об'єм розчину соляної кислоти, витрачений на титрування
1	
2	
3	

### 8.3 Обробка результатів

1 Обчислити нормальність насиченого розчину гідрокарбонату натрію згідно з рівнянням

$$C_{\text{н}}(\text{NaHCO}_3) = \frac{C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaHCO}_3}}, \quad (8.2)$$

де  $C_{\text{H}(\text{NaHCO}_3)}$  – нормальність розчину соляної кислоти;  $V_{\text{HCl}}$  – середній об'єм розчину соляної кислоти, витрачений на титрування, мл;  $V_{\text{NaHCO}_3}$  – об'єм проби насиченого розчину  $\text{NaHCO}_3$ , взятої для титрування;  $V_{\text{NaHCO}_3} = 10$  мл.

2 Обчислити розчинність гідрокарбонату натрію за формулою

$$P = \frac{100C_{\text{H}(\text{NaHCO}_3)} \cdot m_e(\text{NaHCO}_3)}{1000\rho - C_{\text{H}(\text{NaHCO}_3)} \cdot m_e(\text{NaHCO}_3)}, \quad (8.3)$$

де  $P$  – розчинність в г/100 г води;

$C_{\text{H}}$  – нормальність розчину;

$m_e$  – еквівалентна маса; для  $\text{NaHCO}_3$   $m_e = 84$  г/моль;

$\rho$  – густина насиченого розчину  $\text{NaHCO}_3$ , г/мл.

#### 8.4 Порядок оформлення звіту

- 1 Коротко записати проведення досліду.
- 2 Накреслити табл. 8.1 та заповнити її дослідними даними.
- 3 Обчислити нормальність насиченого розчину гідрокарбонату натрію за формулою (8.2).
- 4 Обчислити розчинність гідрокарбонату натрію за формулою (8.3).

#### 8.5 Контрольні питання

- 1 Які явища мають місце під час розчинення твердої речовини у воді ?
- 2 Від яких факторів залежить швидкість розчинення твердої речовини?
- 3 Який розчин зветься насиченим ?
- 4 Який розчин зветься пересиченим ?
- 5 Який розчин зветься ненасиченим ?
- 6 Що відображає нормальність розчину ?

- 7 Що таке розчинність та чим вона вимірюється ?
- 8 Від чого залежить розчинність речовини ?
- 9 Як фіксується кінець титрування ?

## **9 РОБОТА 9**

### **ВИЗНАЧЕННЯ ВЕРХНЬОЇ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ РОЗЧИНЕННЯ**

#### Мета роботи

- 1 Ознайомлення з діаграмою стану системи “вода–анілін”, компоненти якої мають обмежену взаємну розчинність.
- 2 Ознайомлення з методом побудови діаграми стану системи з обмеженою розчинністю компонентів.
- 3 Побудова діаграми стану системи “вода–фенол”.
- 4 Визначення верхньої критичної температури розчинення в системі “вода–фенол”.

#### **9.1 Короткі теоретичні відомості**

Розчинність рідини в рідині може змінюватися в широких межах. Досліди вказують, що полярні рідини добре розчиняються в полярних розчинниках. Наприклад, етиловий спирт з водою змішуються в будь-яких співвідношеннях. Неполярні рідини слабо розчиняються в полярних розчинниках. Наприклад, неполярний бензол практично нерозчинний у воді, але добре розчиняється в неполярному гексані. Мірою розчинності рідини в рідині є концентрація насиченого розчину, тому розчинність може бути виражена в масових або мольних частках розчиненої речовини.

За розчинністю однієї рідини в іншій рідкі двокомпонентні системи можна розподілити на три групи:

1 Системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів, коли обидва компоненти системи розчиняються один в одному в будь-яких масових співвідношеннях (вода – етиловий спирт, метиловий спирт – ацетон, сірчана кислота – вода та ін.). Змішування цих компонентів призводить до утворення гомогенної рідкої системи.

2 Системи, обидва компоненти яких практично нерозчинні один в одному (вода – бензол, вода – хлороформ, вода – ртуть та ін.). Змішування таких компонентів призводить до утворення гетерогенної системи, яка складається з двох рідких фаз. Кожна з цих фаз містить один компонент.

Проте абсолютно нерозчинних рідин не існує. Так, наприклад, при змішуванні води з керосином утворюються два шари: нижчий шар (вода) та верхній шар (керосин). Якщо злити верхній шар (керосин), то нижчий шар (вода) має запах керосину, що свідчить про незначну розчинність керосину в воді. Верхній шар (керосин) також містить воду в дуже незначній кількості.

3 Системи з обмеженою взаємною розчинністю компонентів, коли обидва компоненти системи мають обмежену розчинність один в одному (вода – фенол, вода – нікотин та ін.).

При змішуванні двох компонентів, наприклад, води та аніліну, утворюється гетерогенна система, яка складається з двох рівноважних шарів – верхнього шару, в якому при 20°C міститься 3,1 % аніліну, та нижнього шару, який містить 5% води. Склад цих шарів не залежить від кількості води та аніліну, а залежить тільки від температури. З підвищенням температури зростає розчинність аніліну в воді та розчинність води в аніліні. В. А. Алексєєв встановив, що при деякій температурі настає повна взаємна розчинність компонентів при будь-яких співвідношеннях. Рідка система перетворюється з гетерогенної у гомогенну. Температура, при якій компо-



ненти системи необмежено розчиняються один в одному, зветься верхньою критичною температурою розчинення. Для системи “вода – анілін” верхня критична температура розчинення дорівнює  $167^{\circ}\text{C}$ . Вище цієї температури вода та анілін утворюють гомогенну систему незалежно від співвідношеннях компонентів.

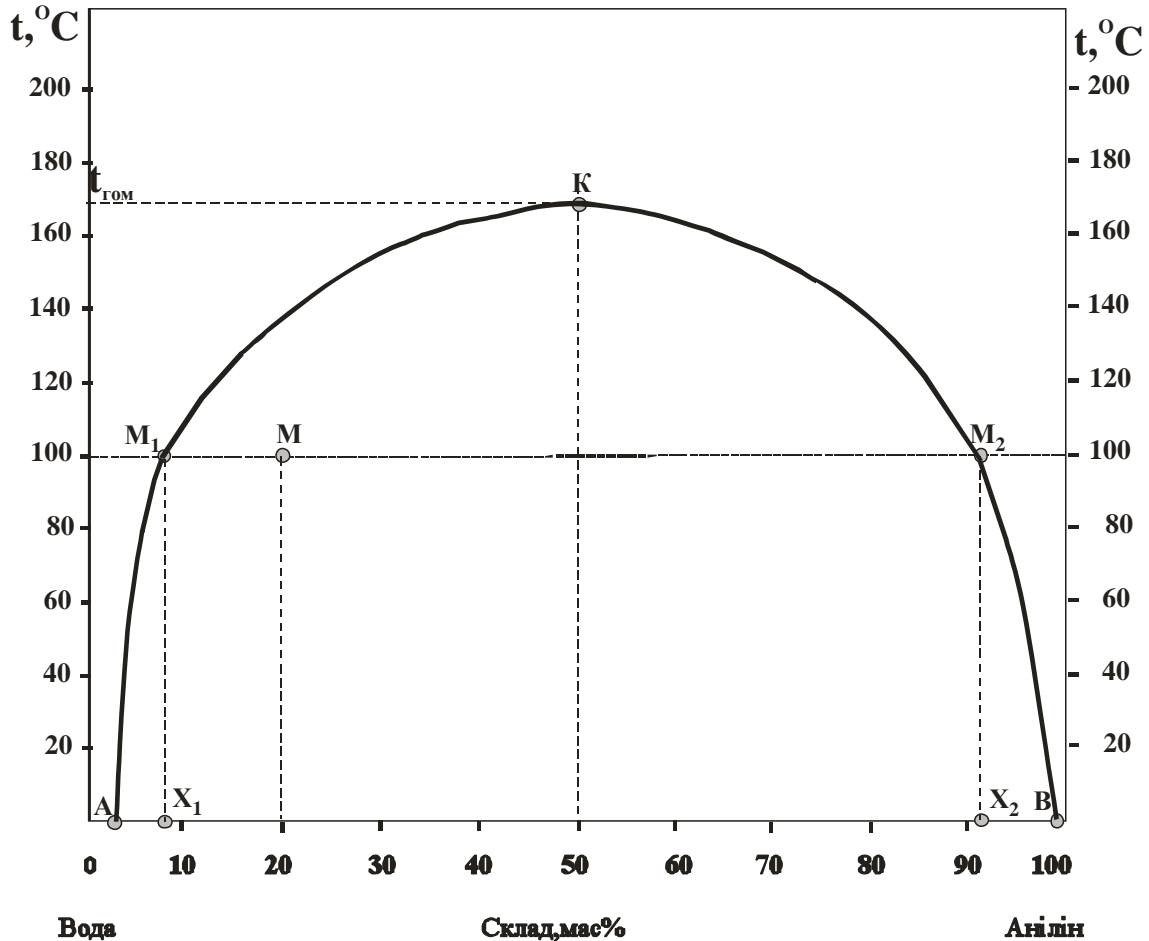


Рисунок 9.1 – Діаграма стану системи “вода–анілін”

На рисунку 9.1 наведена діаграма стану системи “вода-анілін” в координатах склад системи – температура. Крива АКВ, яка поділяє діаграму на ділянки стану системи (гомогенну та гетерогенну), зветься кривою розшарування.

Ділянка діаграми, що обмежена кривою розшарування та віссю абсцис, відповідає гетерогенному стану системи, а ділянка діаграми, що розташована вище кривої розшарування, відповідає гомогенному стану системи.

Ліва крива АК відображає залежність розчинності аніліну в воді (склад верхнього шару) від температури, права крива ВК відображає залежність розчинності води в аніліні (склад нижнього шару) від температури. Обидві криві збігаються в точці К, яка зветься верхньою критичною температурою розчинності. Вище цієї температури вода та анілін розчиняються один в одному в будь-яких кількісних співвідношеннях з утворенням гомогенної системи. Кожна точка на кривій розшарування вказує склад насиченого розчину аніліну в воді (або води в аніліні) при відповідній температурі. Так, наприклад, точка  $M_1$  вказує, що при температурі  $100^\circ\text{C}$  насичений розчин аніліну в воді містить 7 % аніліну (точка  $X_1$ ), а точка  $M_2$  вказує, що насичений розчин води в аніліні містить 8 % води (точка  $X_2$ ).

Будь-яка точка, яка розташована в межах кривої розшарування, визначає стан гетерогенної рівноважної системи (склад системи, температуру, співвідношення шарів), а точки, які розташовані за межами кривої, визначають стан гомогенної системи (склад та температуру). Наприклад, точка М вказує, що при температурі  $100^\circ\text{C}$  система містить 20 % аніліну та складається з двох рівноважних шарів:

- верхній шар – насичений розчин аніліну в воді (точка  $M_1$ );
- нижній шар – насичений розчин води в аніліні (точка  $M_2$ ). Відносні кількості верхнього та нижнього шарів визначаються правилом важеля:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\text{відрізок}MM_2}{\text{відрізок}MM_1}, \quad (9.1)$$

де  $m_1$  – кількість насиченого розчину аніліну в воді (маса верхнього шару);

$m_2$  – кількість насиченого розчину води в аніліні (маса нижнього шару).

Зміна складу системи викличе відповідну зміну відносних кількостей верхнього та нижнього шарів системи, але рівноважний склад цих рівнова-

жних шарів залишається таким самим ( $X_1$  та  $X_2$ ) при незмінній температурі.

Якщо додати воду в систему, стан якої відповідає точці **M**, частина аніліну та води перейде з нижнього шару до верхнього до утворення насичених розчинів в обох шарах. При цьому кількість нижнього шару зменшиться, а кількість верхнього шару збільшиться відповідно до правила важеля.

Якщо додати анілін до системи “вода-анілін”, кількість насиченого розчину води в аніліні збільшиться, а кількість насиченого розчину аніліну в воді зменшиться.

Якщо підвищувати температуру системи “вода-анілін”, стан якої відповідає точці **M**, то склад рівноважних насичених розчинів буде безперервно змінюватися – збільшуватиметься концентрація аніліну в воді (верхній шар) та води в аніліні (нижній шар).

При досягненні температури  $t_{\text{гом}}$  шари обох насичених розчинів зникнуть і система перетвориться на гомогенну (ненасичений розчин аніліну в воді).

Деякі розплавлені метали (свинець та цинк, алюміній та кадмій та ін.) мають обмежену розчинність один в одному. Якщо змішати рідкий свинець з рідким цинком, то утворюється гетерогенна система, яка складається з двох шарів, верхній шар – насичений розчин свинцю в цинку, нижній шар – насичений розчин цинку в свинцю. Якщо з цього розплаву відлити деталь при температурі нижчій, ніж критична температура розчинності, то ця деталь матиме неоднаковий склад, а отже і неоднакові фізико-хімічні та механічні властивості. У більшості випадків така деталь непридатна до експлуатації. Тому, аби уникнути розшарування розплаву, необхідно вести вилиття деталі при температурі, вище критичної температури розчинності, та швидко проводити охолодження розплаву, безперервно його розмішуючи, аби уникнути розшарування металів.

## 9.2 Проведення досліду

У пронумерованих пробірках, які закорковані гумовими пробками, приготовлена серія сумішей фенолу та води, склад якої наведено в табл. 9.1.

При кімнатній температурі в пробірках 2...9 знаходиться гетерогенна рідка суміш, яка складається з двох шарів: верхній шар – насичений розчин фенолу в воді та нижній шар – насичений розчин води в фенолі. При збовтуванні зміст пробірки стає мутним, утворюється емульсія, але через деякий час рідини знов розшаровуються на два шари. У пробірках 1 та 10 знаходиться гомогенна рідина.

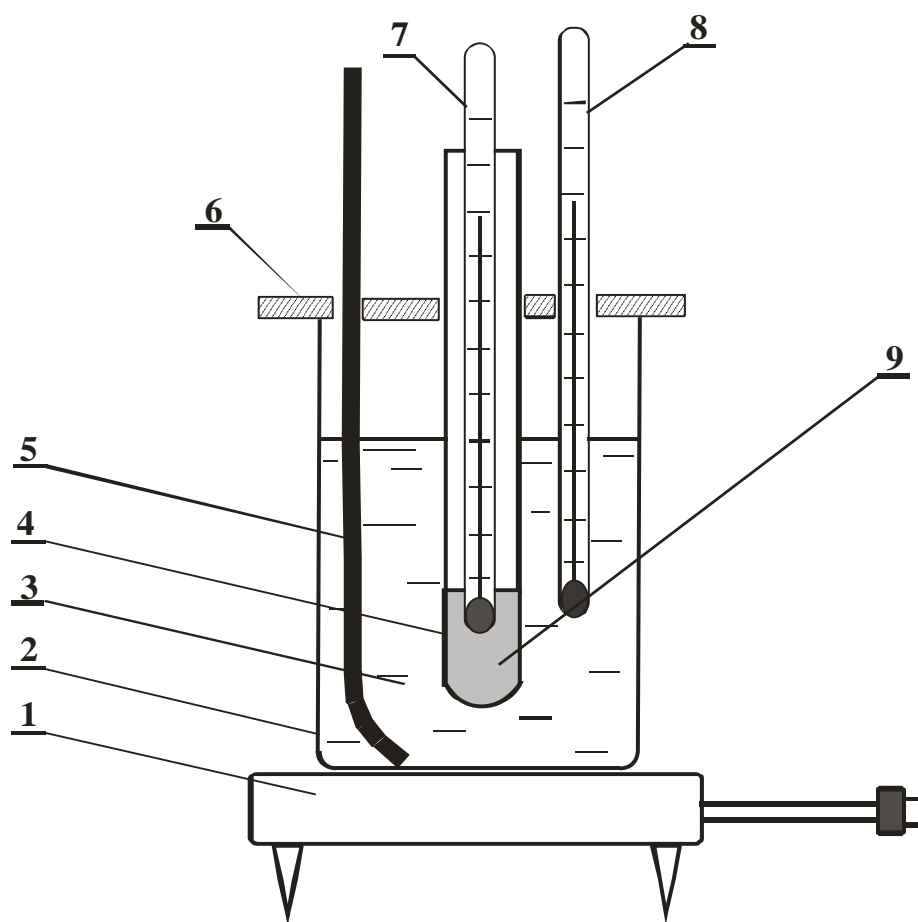
Таблиця 9.1 – Склад сумішей системи “фенол–вода” та орієнтовні рекомендовані температури середовища для нагрівання кожної суміші

Номер пробірки	Склад суміші, г		Склад суміші, %		Температура середовища, °С (орієнтовно)
	Фенол	Вода	Фенол	Вода	
1	6,32	1,68	79	21	5
2	5,60	2,40	73	30	35
3	4,80	3,20	60	40	60
4	4,00	4,00	50	50	70
5	3,20	4,80	40	60	70
6	3,04	4,96	33	67	75
7	2,00	6,00	25	75	70
8	1,20	6,80	15	85	62
9	0,80	7,20	10	90	45
10	0,56	7,44	7	93	2

Для кожної суміші необхідно визначити температуру гомогенізації системи, тобто температуру, при якій з підвищенням температури два шари утворюють один шар, а також температуру гетерогенізації, тобто температуру, при якій зниження температури призводить до появи двох шарів рідини. Для цього пробірку з сумішшю 2 (рис. 9.2) ставлять в стакан з водою,

який нагрівають на електроплитці до температури гомогенізації (див. табл. 9.1). При цьому безперервно розмішують воду в стакані скляною мішалкою. Безперервно збовтуючи вміст пробірки, фіксують температуру, при якій рідина в пробірці стає прозорою (табл. 9.2).

Вимикають нагрів, охолоджують прилад, збовтуючи пробірку, знаходять температуру, коли в пробірці з'являється муть. Фіксують в табл. 9.2 температуру гетерогенізації. Якщо різниця температур між одержаними даними перевищує  $1^{\circ}\text{C}$ , то дослід повторюють.



1 – електроплитка; 2 – стакан; 3 вода; 4 – пробірка з сумішшю фенолу та води;; 5 – скляна мішалка; 6 – кришка; 7 та 8 – термометри; 9 – суміш фенолу та води

Рисунок 9.2 – Схема приладу для вивчення взаємної розчинності компонентів в системі “вода–фенол”

Аналогічно проводять досліди з сумішами у пробірках 3...8, які містять два шари рідини. Для кожної пробірки знаходять температуру гомогенізації та температуру гетерогенізації.

Пробірки 1 та 10 вміщують в стакан з льодом та сіллю, при збовтуванні вмісту пробірки знаходять температуру гетерогенізації. Виймають пробірку з льоду. Збовтуючи вміст пробірки, нагрівають її на повітрі та знаходять температуру гомогенізації. Результати заносять до табл. 9.2.

**УВАГА!** Згідно з технікою безпеки, слід постійно пам'ятати, що при збовтуванні вмісту пробірки може викинути пробку, і тоді краплі дуже агресивного фенолу можуть попасти на шкіру або одягу. Тому, аби запобігти цьому, слід пробку пробірки притискувати пальцем, а отвір пробірки наставляти в сторону від себе та інших осіб.

Таблиця 9.2 – Температура взаємної розчинності компонентів в системі “вода – фенол”

Номер пробірки	Температура, °C		
	Гомогенізації	Гетерогенізації	Середня
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

### 9.3 Обробка результатів

1 За даними табл. 9.2 накреслити криву розшарування системи “вода-фенол”, відкладаючи на вісі абсцис процентний вміст фенолу в системі, а на вісі ординат – середню температуру гомогенізації (гетерогенізації).

2 За кривою розшарування знайти верхню критичну температуру роз-

чинення і відповідний їй склад системи «вода–фенол».

#### **9.4 Порядок оформлення звіту**

- 1 Коротко записати проведення досліду.
- 2 Накреслити табл. 9.1 та 9.2, заповнити табл. 9.2 даними дослідів.
- 3 Накреслити діаграму стану системи “вода–фенол” з обмеженою взаємною розчинністю компонентів.
- 4 Визначити верхню критичну температуру розчинення та склад системи “вода–фенол”, що їй відповідає.
- 5 Викладач вказує точку М на накресленій діаграмі стану системи “вода–фенол”, а студент повинен визначити температуру та склад системи, склад шарів, співвідношення шарів, температуру гомогенізації.

#### **9.5 Контрольні питання**

- 1 На які групи розподіляють рідкі двокомпонентні системи ?
- 2 У чому виявляється обмежена взаємна розчинність компонентів в системі “анілін-вода”?
- 3 Що відображає крива розшарування системи ?
- 4 Яка температура зветься верхньою критичною температурою розчинення ?
- 5 Як визначають склад верхнього та нижнього шару при даній температурі за діаграмою стану системи ?
- 6 Яка температура зветься температурою гомогенізації системи ?
- 7 Як треба вести виливання деталі з розплаву, компоненти якого мають обмежену взаємну розчинність ?

### **10 РОБОТА 10**

#### **ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА РОЗПОДІЛУ ТРЕТЬОГО**

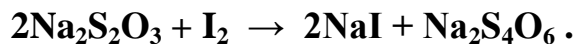
# КОМПОНЕНТУ МІЖ ДВОМА РІДИНАМИ

## Мета роботи

- 1 Ознайомлення з екстракцією.
- 2 Ознайомлення з методом очищення розплавів металів від сірки та фосфору шлаком.
- 3 Визначення коефіцієнта розподілу йоду між водою та чотирьоххлористим вуглецем.

## 10.1 Короткі теоретичні відомості

Якщо внести невелику кількість йоду до двофазної системи, яка складається з двох рідин, що не змішуються, наприклад, води та бензолу, то після перемішування та розшарування двофазної системи йод буде присутнім в обох шарах рідини. Концентрацію йоду в кожному з шарів можна визначити титруванням проби тіосульфатом у присутності крохмалю:



Позначимо концентрацію йоду в бензольному шарі як  $C'_{\text{C}_6\text{H}_6}$ , а у водному шарі – як  $C'_{\text{H}_2\text{O}}$ . Якщо в цю двофазну систему додати ще невелику кількість йоду, то після збовтування та розшарування системи концентрації йоду збільшаться в обох шарах рідини та будуть дорівнювати відповідно  $C''_{\text{C}_6\text{H}_6}$  та  $C''_{\text{H}_2\text{O}}$ , але співвідношення концентрацій йоду в бензольному та водному шарах буде сталим за даної температури:

$$\frac{C'_{\text{C}_6\text{H}_6}}{C'_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C''_{\text{C}_6\text{H}_6}}{C''_{\text{H}_2\text{O}}} = K, \quad (10.1)$$

де  $K$  – коефіцієнт розподілу йоду між бензолом та водою.

Коефіцієнт розподілу відображає співвідношення рівноважних концентрацій компонента в двох розчинниках. Його величина залежить від при-



роди обох рідких розчинників та від природи третього компонента, якого розподілено між цими розчинниками, а також від температури. Для вищевказаної системи коефіцієнт розподілу йоду між бензолом та водою дорівнює 600, тобто концентрація йоду в бензолі у 600 разів більша, ніж у воді.

Співвідношення (1.1) відображає закон розподілу, який виволошує, що при сталій температурі співвідношення рівноважних концентрацій третього компонента в двох рідинах, які не змішуються, є величиною сталою та незалежною від кількості третього компонента. Цей закон було знайдено в 1890 році німецьким хіміком В. Нернстом, а потім детально розроблено для багатьох систем радянським академіком М.М.Шиловим.

Закон розподілу є цілком слушним тільки у випадках, коли ні в одному з шарів не утворюється насиченого розчину, не відбувається дисоціації або асоціації. Цей закон відображається рівнянням

$$K = \frac{C_A}{C_B}, \quad (10.2)$$

де  $K$  – коефіцієнт розподілу третього компонента між розчинниками А та В;

$C_A$  – концентрація третього компонента в розчиннику А;

$C_B$  – концентрація третього компонента в розчиннику В.

Закон розподілу широко використовується для вирішування такої задачі, як добування розчиненої речовини з розчину за допомогою іншого розчинника. Цей процес зветься екстракцією, а розчинник, за допомогою якого здійснюється екстракція речовини, зветься екстрагентом. Екстракція використовується для вилучення небажаних компонентів розчинів або для добування якогось корисного компонента розчину.

Користуючись законом розподілу, можна обчислити кількість речовини в початковому розчині після  $n$  екстракцій згідно з рівнянням

$$m_n = m_0 \left( \frac{V_A}{V_A + KV_B} \right)^n, \quad (10.3)$$

де  $n$  – кількість послідовних екстракцій;

$m_0$  – початкова кількість речовини, що екстрагується в розчині;

$m_n$  – кінцева кількість речовини, що екстрагується в розчині;

$K$  – коефіцієнт розподілу речовини між розчинниками А та В;

$V_A$  – об'єм розчину А, з якого екстрагується третій компонент;

$V_B$  – об'єм розчинника В, за допомогою якого екстрагується третій компонент.

Екстракцію широко застосовують в металургії для очищення рідких металів (розплавів) від небажаних домішок: сірки, фосфору тощо. Рідкі чавуни та шлак, рідкі сталі та шлак являють собою рідини, що не змішуються, між якими розподіляються сірка, фосфор, кисень та інші домішки в певних масових співвідношеннях. Наприклад, співвідношення концентрації сірки між шлаком та рідким залізом при 1600°C дорівнює 4, а співвідношення концентрації фосфору – 40. Таким чином, коефіцієнт розподілу сірки дорівнює

$$K = \frac{\%S_{\text{шл}}}{\%S_{\text{мет}}}, \quad (10.4)$$

де  $\%S_{\text{шл}}$  – масовий відсоток сірки у шлаку;  $\%S_{\text{мет}}$  – масовий відсоток сірки в рідкому металі.

Очищення розплавленого металу від сірки та фосфору відбувається таким чином: на рідкий метал наводять порцію шлаку, який не містить сірки та фосфору, переміщують шлак з металом. Домішки переходять з металу до шлаку, поки не встановиться рівноважне співвідношення між концент-

раціями домішок в шлаку та металі у відповідності до коефіцієнтів розподілу, при цьому зміст домішки в металі зменшується. Потім, після розшарування системи, шлак зливають. Знову наводять на рідкий метал нову порцію шлаку, добре перемішують та зливають шлак. Обробку металу шлаком повторюють до такого вмісту домішки в металі, яке відповідає стандарту для цієї марки сплаву.

Якщо вважати масу металу в процесі екстракції сталою та проводити екстракцію однаковими порціями шлаку, то концентрацію домішок в металі після  $n$  екстракцій можна підрахувати за формулою

$$\%X_n = \%X_0 \left( \frac{m_1}{m_1 + Km_2} \right)^n, \quad (10.5)$$

де  $\%X_n$  – масовий відсоток домішки в металі після  $n$  екстракцій;

$\%X_0$  – масовий відсоток домішки в металі до екстракції;

$m_1$  – маса металу;  $m_2$  – маса порції шлаку;

$n$  – кількість екстракцій;

$K$  – коефіцієнт розподілу домішки між шлаком та металом.

Коефіцієнт розподілу можна визначити, якщо знайти початкову та рівноважну концентрації третього компонента в одному з шарів розчину. Так, наприклад, коефіцієнт розподілу йоду між  $CCl_4$  та водою можна визначити за формулою

$$K = \frac{V_{H_2O}(V_1 - V_2)}{V_{CCl_4} V_2}, \quad (10.6)$$

де  $V_{H_2O}$  – об'єм водного розчину йоду, мл;

$V_{CCl_4}$  – об'єм чотирьоххлористого вуглецю, мл;

$V_1$  – об'єм розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування 25 мл

початкового водного розчину йоду до екстракції, мл;

$V_2$  – об'єм розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування 25 мл водного розчину йоду після екстракції, мл.

Критерієм слушності закону розподілу в даному конкретному випадку є стала величина коефіцієнту розподілу для різних кількісних співвідношень об'ємів розчинників.

## 10.2 Проведення досліду

У чотири колби з притертими пробками наливають по 100 мл водного розчину йоду (відміряють мірною колбою місткістю 100 мл), потім до першій колбу додають 1 мл, до другої – 2 мл, до третьої – 3 мл, до четвертої – 4 мл  $CCl_4$  (беруть піпеткою місткістю 5 мл). Колби з розчинами закорковують та збовтують протягом 30 – 40 хвилин. Після завершення збовтування колби ставлять на стіл та дають їм постояти 15 – 20 хвилин до повного розшарування рідин.

Визначають початкову концентрацію йоду в водному розчині до екстракції. Для цього в конічну колбу місткістю 100 мл за допомогою піпетки наливають 25 мл початкового розчину йоду. Бюретку заповнюють 0,01н розчином тіосульфату натрію та титрують пробу, додаючи перед кінцем титрування (коли розчин має світло-жовте забарвлення) 1 – 2 краплини розчину крохмалю. Титрування припиняють, коли синій розчин стає безбарвним. Дослід повторюють ще раз. Якщо результати титрування двох паралельних проб відрізняються не більше ніж на 0,1 мл, аналіз можна вважати закінченим. Якщо різниця результатів перевищує 0,1 мл, то титрування слід провести ще раз. Середній об'єм розчину  $Na_2S_2O_3$ , що пішов на титрування початкового розчину йоду, записують до табл. 10.1.

Таблиця 10.1 – Коефіцієнт розподілу йоду між  $CCl_4$  та водою

Об'єм водного розчину $V_{H_2O}$ , мл	Об'єм $CCl_4$ , $V_{CCl_4}$ , мл	Середня кількість 0,01н розчину тіосульфату, що пішла на титрування 25 мл водного розчину йоду, мл		Коефіцієнт розподілу, $K$
		до розподілу, $V_1$	після розподілу, $V_2$	
100				
100				
100				
100				

Після розшарування вмісту колб, в яких проводився розподіл йоду, визначають рівноважні концентрації йоду в водяних шарах. З кожної колби піпеткою акуратно відбирають по 25 мл водного розчину в конічні колби місткістю 100 мл. Одержані проби титрують 0,01н розчином тіосульфату натрію в присутності крохмалю, повторюючи відбір проби та титрування 2 – 3 рази. Середній результат заносять до табл. 10.1. Коефіцієнт розподілу йоду обчислюють за формулою (10.6), результати заносять до табл. 10.1.

### 10.3 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати проведення досліду.
- 2 Накреслити табл. 10.1, заповнити її початковими та дослідними даними.
- 3 Обчислити коефіцієнт розподілу за формулою (10.6).

### 10.4 Контрольні запитання

- 1 Сформулювати закон розподілу Нернста-Шилова.
- 2 Що вказує коефіцієнт розподілу розчиненої речовини в двох рівноважних рідинах, які не змішуються?
- 3 Від яких факторів залежить коефіцієнт розподілу?
- 4 Що таке екстракція та як вона здійснюється?

5 Як здійснюється очищення рідких сплавів від домішок?

6 Як здійснюється титрування йоду розчином тіосульфату натрію?

## **11 РОБОТА 11**

### **ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ РЕЧОВИНИ КРІОСКОПІЧНИМ МЕТОДОМ**

#### Мета роботи

- 1 Ознайомлення з кріоскопічним методом визначення молекулярної маси речовини.
- 2 Вимірювання температури замерзання дистильованої води.
- 3 Вимірювання температури замерзання розчину глюкози.
- 4 Визначення зниження температури замерзання розчину глюкози.
- 5 Визначення молекулярної маси глюкози.

#### **11.1 Короткі теоретичні відомості**

Замерзання чистої рідини відбувається при температурі, коли тиск насиченої пари над рідиною дорівнює тиску насиченої пари над твердою фазою. Наприклад, температура замерзання чистої води дорівнює  $0,00^{\circ}\text{C}$ , тому що при цій температурі тиск насиченої пари над водою дорівнює тиску насиченої пари над льодом. Цей тиск дорівнює  $612,8 \text{ Па}$ .

Водні розчини нелетких речовин замерзають при температурі нижчій, ніж чиста вода, тому що тиск водяної пари над розчином, який дорівнює тиску водяної пари над льодом, досягається при нижчій температурі. При збільшенні концентрації розчиненої речовини знижується тиск пари над розчином і, таким чином, знижується температура початку замерзання водного розчину. Чим більше концентрація розчиненої речовини, тим нижче температура замерзання розчину. Цю закономірність експериментально

встановив ще в 1748 році М.В.Ломоносов.

Зниження температури початку замерзання розчину залежить від природи розчинника та концентрації розчиненої речовини:

$$\Delta t_3 = t_3^0 - t_3 = K C_m, \quad (11.1)$$

де  $\Delta t_3$  – зниження температури початку замерзання розчину;

$t_3^0$  – температура замерзання розчинника;

$t_3$  – температура початку замерзання розчину;

$C_m$  – молярність розчину;

$K$  – кріоскопічна стала розчинника.

Кріоскопічною сталою розчинника зветься зниження температури замерзання розчину, який вміщує 1 моль розчиненої речовини на 1 кг розчинника (1 моль на 1000 г) в порівнянні з температурою замерзання чистого розчинника. Кріоскопічна стала води дорівнює 1,86 К/(кг·моль). Тому водний розчин, що має 5 молей неелектроліту в 1000 г води, починає замерзати при температурі  $t_3 = -1,86 \cdot 5 = -9,3^\circ\text{C}$ .

Вміст вуглецю та інших елементів в чавуні призводить до зниження температури початку кристалізації чавуну приблизно на 250...300°C в порівнянні з температурою кристалізації чистого заліза (1535°C). Таке різке зниження температури початку кристалізації притаманне не тільки чавуну, але також і шлакам, що складаються з порівняно тугоплавких оксидів. Остання обставина має велике практичне значення, тому що дає змогу здійснювати безперервно-періодичний процес в доменних печах, випускаючи з них розплавлені чавун та шлак при порівняно невисоких температурах.

Метод дослідження, який засновано на визначенні зниження температури початку замерзання розчину порівняно з температурою замерзання чистого розчинника, називається кріоскопічним. Цей метод запропоновано в 1882 році Раулем, він широко використовується для визначення молеку-

лярної маси розчиненої речовини, а також її активності в розчині, що дає змогу у відповідних випадках розрахувати осмотичний тиск, відносне зниження тиску насиченої пари розчинника та ступінь дисоціації розчиненого слабкого електроліту.

Для визначення молекулярної маси кріоскопічним методом беруть певну кількість чистого розчинника та виміряють температуру його замерзання. Потім розплавляють розчинник у тому ж посуді, вносять до нього наважку речовини, що досліджується, та виміряють температуру початку замерзання одержаного розчину за допомогою того ж термометра. Знаючи температуру початку замерзання розчину та температуру замерзання чистого розчинника, знаходять зниження температури замерзання за рівнянням (11.1), а потім розраховують молекулярну масу розчиненої речовини за рівнянням

$$M = \frac{1000K_{\text{кр}} m}{\Delta t_{\text{з}} m_0}, \quad (11.2)$$

де  $K_{\text{кр}}$  – кріоскопічна стала розчинника;

$m$  – маса розчиненої речовини;

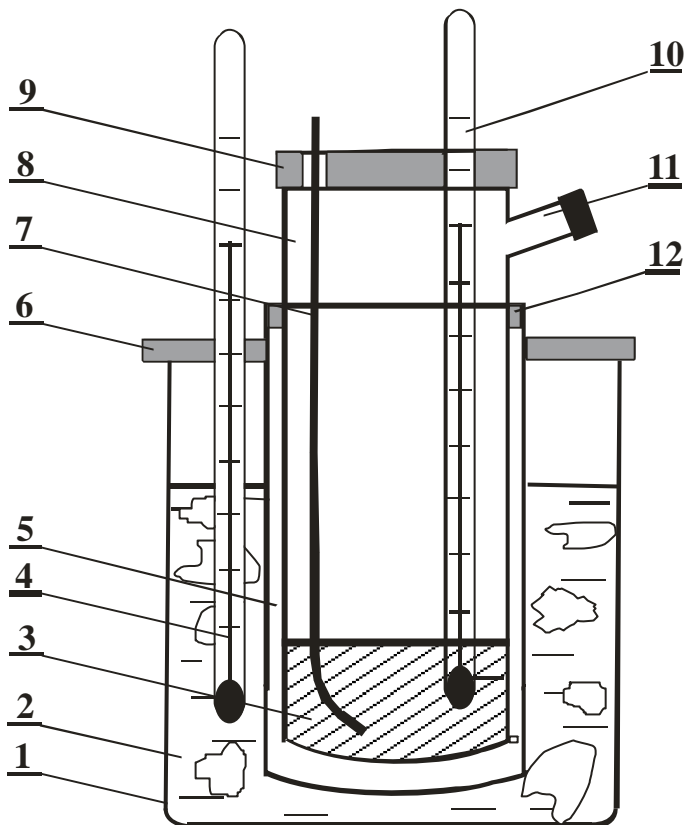
$m_0$  – маса розчинника;

$\Delta t_{\text{зам}}$  – зниження температури замерзання розчину.

Для кріоскопічних досліджень використовують спеціальний прилад, який одержав назву кріостату (рис. 11.1). Головною частиною кріостату є широкогорла пробірка 8 з боковим відгалуженням 11.

## 11.2 Кріостат для визначення температури замерзання





1 – товстостінний стакан; 2 – охолоджуюча суміш (лід + сіль); 3 – рідина, що досліджується; 4 – термометр для контролю температури охолоджуючої суміші; 5 – повітряна склянка; 6 – кришка; 7 – мішалка; 8 – широкогорла пробірка з боковим відгалуженням; 9 – пробка; 10 – термометр Бекмана; 11 – бокове відгалуження широкогорлої пробірки; 12 – гумова прокладка

Рисунок 11.1 – Схема кріостату

Пробірка закривається пробкою 9, в яку вставлено термометр Бекмана 10 та латунна мішалка 7. За допомогою гумової прокладки 6 пробірку вміщено в повітряну скляну посудину циліндричної форми 5, яку занурено в товстостінний стакан 1, заповнений охолоджуючою сумішшю (лід + сіль). Стакан 1 закрито кришкою 6 з двома отворами: в один з них вставлено посудину 5, в другий - термометр 4.

### 11.3 Проведення досліду

У товстостінний стакан вміщують охолоджуючу суміш – дрібні шматочки льоду та сіль, добре перемішують. Температура охолоджуючої сумі-

ші повинна бути в межах  $-5...-10^{\circ}\text{C}$ . Стакан закривають кришкою, вставляють у відповідні отвори посудину, термометр та мішалку. За допомогою піпетки місткістю 25 мл відміряють 25 мл дистильованої води, переносять її в суху пробірку 8. Пробірку з дистильованою водою закривають пробкою з термометром Бекмана та латунною мішалкою, вміщують пробірку в скляну посудину. Повітряний прошарок між пробіркою та посудиною необхідний для більш рівномірного охолодження розчинника та розчину. Температуру охолоджуючої суміші підтримують в інтервалі  $-5...-10^{\circ}\text{C}$  шляхом додавання льоду або солі. Перемішуючі воду латунною мішалкою та охолоджуючу суміш скляною мішалкою, спостерігають за зміною температури за термометром Бекмана. Звичайно має місце деяке переохолодження на  $0,1...0,5^{\circ}\text{C}$  порівняно з істинною температурою замерзання, після чого починається кристалізація. Внаслідок виділення при цьому теплоти температура підвищується до істинної температури замерзання та стабілізується на деякий час до повного замерзання розчинника.

Таблиця 11.1 – Дослідні дані для визначення молекулярної маси глюкози

Назва системи	Номер досліджу	Температура замерзання, $^{\circ}\text{C}$	Середня температура замерзання $t_z$ , $^{\circ}\text{C}$	Зниження температури замерзання $\Delta t_z$ , $^{\circ}\text{C}$	Молекулярна маса глюкози $M$ , г/моль
Вода	1				
	2				
	3				
	4				
Розчин глюко-	1				
	2				

зи	3				
	4				

Якщо відбувається повільне охолодження розчинника, то можна пробірку з дистильованою водою розташувати безпосередньо в стакан з охолоджуючою сумішшю та охолоджувати до устанавлення істинної температури замерзання розчинника. Відмічають температуру замерзання, дані заносять до табл. 11.1. Потім виймають пробірку з посудини, підігріваючи її рукою, розчиняють кристали, що утворилися. Пробірку знову вміщують в посудину з охолоджуючою сумішшю та повторюють дослід кілька разів, поки два останні результати визначення температури замерзання відрізнятимуться не більш ніж на  $0,01^{\circ}\text{C}$ .

У бюксі зважують один грам глюкози на аналітичних вагах з точністю  $0,0002$  г. Відкривають бокове відгалуження пробірки (якщо його нема, виймають коркову пробку), висипають наважку глюкози. Виймають пробірку з посудини, підігрівають рукою пробірку до розплавлення кристалів розчинника та розчинення глюкози.

Вставляють пробірку з розчином в посудину, що править за повітряний прошарок. Розмішуючи розчин, фіксують температуру початку замерзання, дані вносять до табл. 11.1. Потім виймають пробірку з посудини, підігрівають її рукою, розчиняють кристали, що утворилися. Повторюють дослід з розчином глюкози 3 – 4 рази. Результати кожного дослідження вносять до табл. 11.1.

#### 11.4 Обробка результатів

1 Базуючись на одержаних результатах вимірювання температури замерзання розчинника та розчину, обчислити середню температуру замерзання розчинника та розчину.

2 Обчислити середнє зниження температури замерзання розчину за рі-

ВНЯННЯМ

$$\Delta t_3 = \bar{t}_3^0 - \bar{t}_3, \quad (11.3)$$

де  $\Delta t_3$  – середнє зниження температури замерзання розчину;  $\bar{t}_3^0$  – середня температура замерзання розчинника (води);  $\bar{t}_3$  – середня температура початку замерзання розчину глюкози.

3 Обчислити експериментальне значення молекулярної маси глюкози  $M_{\text{експ}}$  за рівнянням (11.2).

4 Обчислити молекулярну масу глюкози  $M_{\text{теор}}$ , виходячи з її хімічної формули  $C_6H_{12}O_6$ .

5 Обчислити абсолютну помилку визначення молекулярної маси глюкози:

$$\Delta M = M_{\text{експ}} - M_{\text{теор}}. \quad (11.4)$$

6 Обчислити відносну помилку визначення молекулярної маси глюкози у відсотках:

$$\Delta M_{\%} = \frac{100 \Delta M}{M_{\text{теор}}}. \quad (11.5)$$

### 11.5 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати хід виконання роботи.
- 2 Накреслити табл. 11.1, заповнити її початковими та дослідними даними.
- 3 Обчислити молекулярну масу глюкози за рівнянням 11.2.
- 4 Обчислити молекулярну масу глюкози за її хімічної формулою.
- 5 Обчислити абсолютну та відносну помилки досліду з визначення молекулярної маси глюкози за рівняннями (11.4) та (11.5).

### 11.6 Контрольні запитання

- 1 За яких умов відбувається замерзання чистої рідини?

2 Чому водні розчини нелетких речовин замерзають при температурі нижчій, ніж чиста вода?

3 Навести рівняння, яке відображує залежність зниження температури замерзання від концентрації розчину.

4 Чому рідкий чавун кристалізується при температурі нижчій, ніж чисте залізо?

5 Що зветься кріоскопічною сталою розчинника?

6 Від чого залежить величина кріоскопічної сталої?

7 У чому полягає кріоскопічний метод визначення молекулярної маси розчиненої речовини?

8 З яких основних частин складається кріостат для визначення молекулярної маси розчиненої речовини?

## **12 РОБОТА 12**

### **ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЮ ТА КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ**

#### **Мета роботи**

1 Ознайомлення з головними поняттями електропровідності розчинів електролітів.

2 Ознайомлення з будовою та роботою реохордного мосту Р–38.

3 Визначення ступеню та константи дисоціації оцтової кислоти.

#### **12.1 Короткі теоретичні відомості**

У розчині іони електролітів рухаються неупорядковано, з різними швидкостями. Під дією електричного поля домінує спрямований рух іонів: позитивні іони (катіони) рухаються переважно до негативного електроду, а негативні іони (аніони) – до позитивного електроду. Швидкість впорядко-

ваного руху іона збільшується при збільшенні напруженості електричного поля. Швидкість впорядкованого руху іона при градієнті напруженості електричного поля один вольт на метр зветься абсолютною швидкістю іона. Добуток абсолютної швидкості іону на число Фарадея зветься рухливістю іону:

$$\lambda = VF , \quad (12.1)$$

де  $\lambda$  – рухливість іону;

$F$  – число Фарадея ( $96,5 \cdot 10^3$  Кл/екв);

$V$  – абсолютна швидкість іону.

Електричний опір розчину електроліту залежить від відстані між електродами та площі перерізу розчину, що знаходиться між електродами, а також від природи та концентрації електроліту:

$$R = \rho \frac{l}{S} , \quad (12.2)$$

де  $R$  – опір розчину електроліту, Ом;

$l$  – відстань між електродами, м;

$S$  – площа перерізу розчину, що знаходиться між електродами, м<sup>2</sup> ;

$\rho$  – питомий опір розчину електроліту, Ом·м.

Питомим опором зветься опір розчину, що міститься між двома електродами з поверхнею в 1 м<sup>2</sup> , розміщеними на відстані 1 м один від одного. Величина, обернена питомому опору, називається питомою електропровідністю:

$$\chi = \frac{1}{\rho} . \quad (12.3)$$

Еквівалентною електропровідністю зветься електропровідність такого об'єму розчину (в літрах), в якому міститься один еквівалент електроліту. Таким чином, еквівалентна електропровідність є добутком питомої елект-

ропровідності на такий об'єм електроліту, в якому міститься 1 еквівалент електроліту:

$$\lambda_V = \chi V = \frac{\chi}{C}, \quad (12.4)$$

де  $\lambda_V$  – еквівалентна електропровідність розчину електроліту;

$V$  – розведення розчину електроліту, тобто об'єм розчину, в якому міститься 1 еквівалент електроліту;

$C$  – нормальність розчину електроліту (нормальна концентрація).

При даній концентрації розчину еквівалентна електропровідність залежить від ступеня дисоціації електроліту та рухливостей його іонів:

$$\lambda_V = \alpha_V(\lambda_a + \lambda_k), \quad (12.5)$$

де  $\lambda_V$  – еквівалентна електропровідність розчину електроліту при даному розведенні розчину;

$\alpha_V$  – ступінь дисоціації електроліту при даному розведенні розчину;

$\lambda_a$  та  $\lambda_k$  – рухливості аніону та катіону відповідно.

Еквівалентна електропровідність сягає максимального значення для дуже розбавленого розчину і називається еквівалентною електропровідністю при нескінченному розбавленні; вона дорівнює сумі рухливостей іонів електроліту:

$$\lambda_\infty = \lambda_a + \lambda_k. \quad (12.6)$$

Наприклад, еквівалентна електропровідність оцтової кислоти при нескінченному розбавленні

$$\lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 34,98 + 4,09 = 39,07 \text{ См}\cdot\text{м/екв}. \quad (12.7)$$

Здатність слабого електроліту до дисоціації на іони характеризується ступенем дисоціації та константою дисоціації. Відношення числа продисоційованих молекул електроліту до загального числа молекул розчиненого електроліту зветься ступенем дисоціації електроліту  $\alpha$ ; ступінь дисоціації

зростає при розбавленні розчину.

Якщо поділити рівняння (12.5) на рівняння (12.6), одержимо:

$$\alpha_V = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty} . \quad (12.8)$$

Дисоціація оцтової кислоти здійснюється за схемою



Константа дисоціації оцтової кислоти відображається рівнянням

$$K_d = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} . \quad (12.9)$$

Рівноважні концентрації іонів та молекул оцтової кислоти:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \alpha_V C ; \quad (12.10)$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C(1 - \alpha_V) , \quad (12.11)$$

де  $C$  – загальна концентрація оцтової кислоти в розчині.

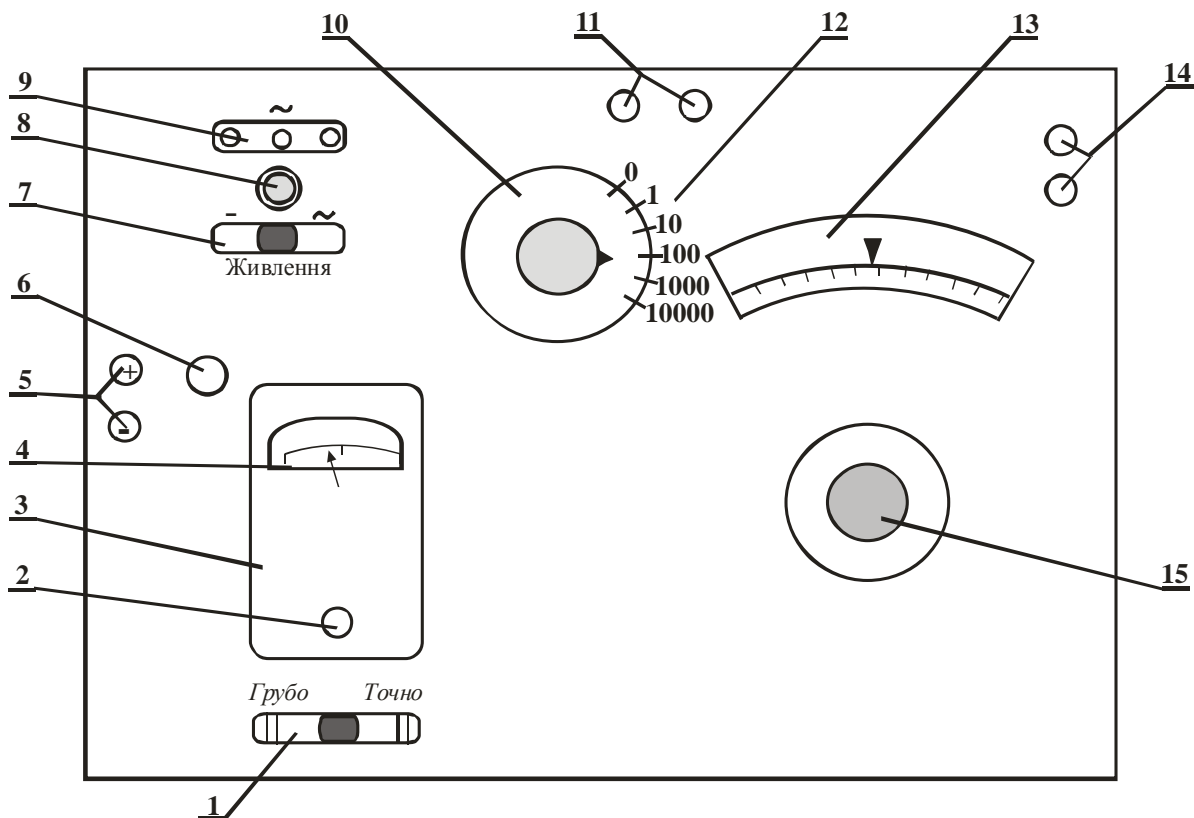
Підставляючи в рівняння (12.9) вирази для концентрацій  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  та  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , одержимо рівняння

$$K_d = \frac{C\alpha_V^2}{1 - \alpha_V} . \quad (12.12)$$

Константа дисоціації не залежить від концентрації іонів та молекул слабого електроліту, вона залежить від природи електроліту, розчинника та температури. При температурі 298 К константа дисоціації оцтової кислоти дорівнює  $1,76 \cdot 10^{-5}$ .

## 12.2 Реохордний мост Р –38





1 – перемикач для вмикання гальванометра “грубо” та “точно”; 2 – коректор механічного нуля гальванометра; 3 – гальванометр; 4 – шкала гальванометра; 5 – затискачі для вмикання батарей постійного струму; 6 – запобіжник; 7 – перемикач для вмикання приладу в коло постійного або змінного струму; 8 – сигнальна лампа; 9 – гніздо для вмикання приладу в коло змінного струму напругою 127 або 220 В; 10 – перемикач для вмикання опору порівняльного плеча моста; 11 – затискачі для вмикання зовнішнього гальванометра; 12 – шкала порівняльного плеча моста; 13 – шкала реохорда; 14 – затискачі для вмикання опору, що досліджується  $R_x$ ; 15 – ручка реохорда.

Рисунок 12.1 – Панель реохордного моста Р-38

Вимірювання опору розчину електроліту засноване на зрівноважуванні опору розчину електроліту опором реохордного моста за допомогою порівняльного плеча моста та плеча реохорда, яке фіксується чутливим гальванометром. Якщо опір розчину електроліту зрівноважений з ввімкненим в електричний ланцюг опором реохордного моста, струм в ланцюзі відсутній, стрілка гальванометра знаходиться на нульовій позначці. У цьому випадку опір розчину електроліту дорівнює добутку показника опору плеча  $m$  на показання реохорда  $R_n$ :

$$R = R_n m . \quad (12.13)$$

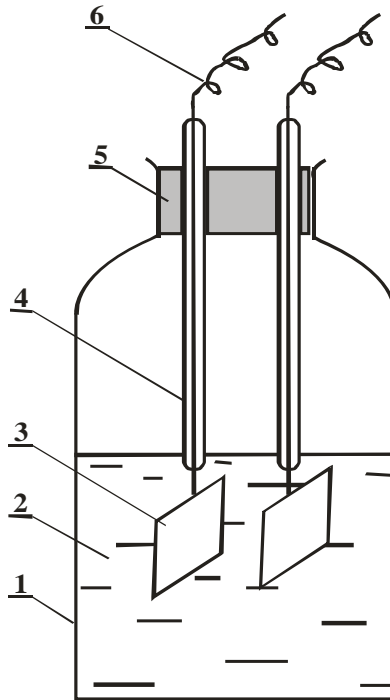
Робоча ділянка показань моста знаходиться в межах від 0,3 до 3000 Ом, що забезпечує можливість вимірювання питомої електропровідності розчи-

нів будь-яких електролітів.

Живлення моста відбувається або від джерела змінного струму з напругою 127 або 220 В – для вимірювання розчинів електроліту, або від зовнішньої батареї – для вимірювання опору твердих провідників.

### 12.3 Стала посудини

Посудина, в якій проводяться виміри опору розчину електроліту, наведена на рис. 12.2.



1 – скляна посудина; 2 – розчин електроліту, що досліджується; 3 – металеві електроди; 4 – скляні трубки; 5 – гумова пробка; 6 – електричний дріт.

Рисунок 12.2 – Посудина для вимірів електричного опору розчину електроліту

Сталою посудини називається відношення відстані між електродами  $l$  до площі перерізу  $S$  розчину, що знаходиться між електродами:

$$K = \frac{l}{S}. \quad (12.14)$$

У цьому випадку рівняння (12.2) має вигляд

$$R = \rho K, \quad (12.15)$$

або

$$R = \frac{K}{\chi}. \quad (12.16)$$

Звідки стала посудини

$$K = R\chi, \quad (12.17)$$

де  $R$  – опір розчину електроліту, Ом;  $\chi$  - питома електропровідність розчину електроліту, Ом·м. Величину сталої посудини написано на посудині. Знаючи сталу посудини, після вимірювання опору розчину, що досліджується, можна обчислити питому електропровідність цього розчину:

$$\chi = \frac{K}{R} . \quad (12.18)$$

#### 12.4 Визначення електропровідності розчину оцтової кислоти

Вмикають міст Р-38 та прогрівають його не менш ніж 5 хвилин. Посудину з електродами промивають дистильованою водою, а потім промивають 0,1н розчином оцтової кислоти. У посудину наливають біля 50 мл 0,1н розчину оцтової кислоти (до позначки), встановлюють посудину в водяний термостат з температурою 25°C на 5...10 хвилин.

Електроди посудини з'єднують із затискачами 14 ( $R_x$ ) приладу, проводять вимірювання опору розчину. Для цього перемикач 1 встановлюють спочатку в положення “грубо”. Обертаючи перемикач 10, встановлюють його послідовно на позначки 1, 10, 100, 1000, 10000 (шкала порівняльного плеча 12), доти, поки при даному значенні позначки стрілка гальванометра не відхилиться в протилежний бік. Потім, обертаючи ручку реохорда 15, встановлюють стрілку гальванометра на нульову позначку.

Перемикач 1 встановлюють в положення “точно”. Обертанням ручки 15 виводять стрілку гальванометра на нульову позначку. Проводять відлік показань опору порівняльного плеча  $R_n$  за шкалою 13, з урахуванням позначки перемикача 10 визначають величину опору, заносять знайдену цифру до табл. 12.1.

Таблиця 12.1 – Ступінь та константа дисоціації оцтової кислоти

<b>C</b>	<b>R</b>	$\chi$	$\lambda$	$\alpha_V$	<b>K<sub>d</sub></b>
0,1					
0,2					
0,5					

Розчин оцтової кислоти виливають з посудини в склянку. Посудину з електродами промивають 0,2н розчином оцтової кислоти, потім наливають 0,2н розчин кислоти та вимірюють опір розчину. Аналогічно вищеописаному проводять вимірювання опору 0,5н розчину оцтової кислоти. Результати вимірювання заносять до табл. 12.1.

### 12.5 Обробка результатів

1 Для кожного розчину оцтової кислоти обчислити питому електропровідність за рівнянням (12.18).

2 Для кожного розчину оцтової кислоти обчислити еквівалентну електропровідність оцтової кислоти за рівнянням (12.4).

3 Визначити ступінь дисоціації оцтової кислоти для кожного розчину за рівнянням (12.8). Еквівалентна електропровідність розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при нескінченному розбавленні  $\lambda_\infty = 39,07 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ .

4 Визначити константу дисоціації оцтової кислоти за рівнянням (12.12). Одержані дані внести до табл. 12.1.

### 12.6 Оформлення звіту

1 Коротко записати порядок вимірювання опору розчину оцтової кислоти за допомогою реохордного моста.

2 Накреслити табл. 12.1, заповнити її початковими та дослідними даними.

3 Обчислити ступінь та константу дисоціації оцтової кислоти.

## 12.7 Контрольні запитання

- 1 Що називається абсолютною швидкістю іону ?
- 2 Що відображає рухливість іону ?
- 3 Від чого залежить опір розчину електроліту ?
- 4 Що зветься питомим опором розчину електроліту ?
- 5 Що зветься питомою електропровідністю розчину електроліту ?
- 6 Що відображає еквівалентна електропровідність розчину електроліту?
- 7 Що зветься ступенем дисоціації електроліту ?
- 8 Чому дорівнює еквівалентна електропровідність електроліту при нескінченному розбавленні ?
- 9 Що відображує константа дисоціації слабого електроліту ?
- 10 Від чого залежить константа дисоціації ?
- 11 Що називається сталою посудини при вимірюванні опору розчину електроліту ?
- 12 Який принцип покладено в основу вимірювання опору розчину електроліту за допомогою реохордного моста ?
- 13 У якій послідовності проводять вимірювання опору розчину електроліту ?

## 13 РОБОТА 13

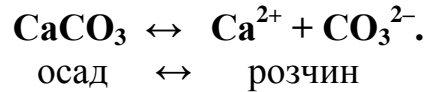
### ВИЗНАЧЕННЯ РОЗЧИННОСТІ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ

#### Мета роботи

- 1 Ознайомлення з електрометричним методом визначення розчинності речовини.
- 2 Вимірювання електропровідності насиченого розчину карбонату кальцію при температурі 25°C.
- 3 Визначення розчинності та добутку розчинності карбонату кальцію.

### 13.1 Короткі теоретичні відомості

У насиченому розчині електроліту встановлюється рівновага між твердою фазою речовини та іонами цієї речовини в розчині. Так, наприклад, при утворенні насиченого розчину карбонату кальцію виникає рівновага:



Добуток розчинності карбонату кальцію

$$DР_{\text{CaCO}_3} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}, \quad (13.1)$$

де  $a_{\text{Ca}^{2+}}$  та  $a_{\text{CO}_3^{2-}}$  – активності іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Активність – це активна (діюча) концентрація іонів в розчині, завдяки якій дані іони беруть участь у процесах. Активність залежить від природи та концентрації іону, природи розчинника, природи та концентрації супутніх (сторонніх) іонів та температури. Залежність активності іону від концентрації відображено рівнянням

$$a = \gamma C_m, \quad (13.2)$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт активності іону;  $C_m$  – моляльність іону.

Коефіцієнт активності відображає вплив супутніх компонентів на стандартної речовини, залежить від природи та концентрації усіх іонів в розчині та від температури. В дуже розбавлених розчинах коефіцієнт активності іону дорівнює одиниці. Насичений розчин карбонату кальцію є дуже розбавленим розчином, тому можна вважати, що коефіцієнт активності іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{CO}_3^{2-}$  дорівнює одиниці, тобто активність цих іонів дорівнює їх моляльності (моляльній концентрації). З кожної молекули карбонату кальцію утворюється один іон  $\text{Ca}^{2+}$  та один іон  $\text{CO}_3^{2-}$ , тому

$$C_{m(\text{Ca}^{2+})} = C_{m(\text{CO}_3^{2-})} = C_m. \quad (13.3)$$

У цьому випадку рівняння (13.1) набуде вигляду

$$DP_{CaCO_3} = C_m^2, \quad (13.4)$$

де  $C_m$  - молярність розчину  $CaCO_3$ , моль/кг розчинника.

Для дуже розбавлених розчинів молярність розчину практично дорівнює молярності, тобто  $C_m = C$ , тому рівняння (13.4) можна записати у вигляді

$$DP_{CaCO_3} = C^2, \quad (13.5)$$

де  $C$  – молярність (молярна концентрація) насиченого розчину карбонату кальцію, мол /л.

Добуток розчинності можна визначити, виходячи з концентрацій іонів  $Ca^{2+}$  та  $CO_3^{2-}$  в насиченому розчині. Концентрацію цих іонів обчислюють за електропровідністю насиченого розчину  $CaCO_3$ :

$$C = \frac{\chi}{\lambda_{нас}}, \quad (13.6)$$

де  $\chi$  – питома електропровідність насиченого розчину карбонату кальцію;

$\lambda_{нас}$  – еквівалентна електропровідність насиченого розчину карбонату кальцію.

Еквівалентну електропровідність насиченого розчину карбонату кальцію можна вважати такою, що дорівнює еквівалентній електропровідності нескінченно розбавленого розчину (тобто  $\lambda_{нас} = \lambda_{\infty}$ ), яку можна обчислити за рівнянням

$$\lambda_{нас} = \lambda_{Ca^{2+}} + \lambda_{CO_3^{2-}}, \quad (13.7)$$

де  $\lambda_{Ca^{2+}}$  та  $\lambda_{CO_3^{2-}}$  – рухливості іонів  $Ca^{2+}$  та  $CO_3^{2-}$ .

Знаючи з довідників рухливості іонів  $Ca^{2+}$  та  $CO_3^{2-}$  при температурі 25°C (298 K), можна обчислити еквівалентну електропровідність нескінченно розбавленого розчину карбонату кальцію:

$$\lambda_{нас} = 5,95 + 6,93 = 12,88 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{екв}. \quad (13.8)$$

Розчинність карбонату кальцію, виражена в грамах на 100 грамів води, може бути обчислена за рівнянням

$$P = \frac{MC}{10}, \quad (13.9)$$

де  $P$  – розчинність;

$M$  – мольна маса  $\text{CaCO}_3$ ;

$C$  – молярність (молярна концентрація) насиченого розчину  $\text{CaCO}_3$ .

### 13.2 Визначення електричного опору насиченого розчину карбонату кальцію

1 На технічних терезах зважують біля 5г очищеного карбонату кальцію, вміщують сіль в конічну колбу місткістю 250 мл, додають 150...200 мл дистильованої води, колбу закорковують пробкою та проводять безперервне збовтування протягом 5...10 хвилин.

2 Колбу з розчином вміщують у водяний термостат та витримують при температурі 25°C протягом 15...20 хвилин, час від часу збовтуючи розчин. Дають відстоятися при цій температурі протягом кількох хвилин. Не менше ніж 50 мл освітленого розчину зливають в посудину для вимірювання опору.

3 Виміряють електричний опір розчину за допомогою реохордного моста Р-38 не менш, ніж три рази. Результати вносять до табл. 13.1.

Таблиця 13.1 – Добуток розчинності та розчинність карбонату кальцію при температурі 25°C

$R$ , Ом	$\chi$ , См/м	$C$ , моль/л	$DP$ , моль <sup>2</sup> /л <sup>2</sup>	$P$ , г/100г води

### 13.3 Обробка результатів

1 Обчислити питому електропровідність насиченого розчину  $\text{CaCO}_3$  за рівнянням



$$\chi = K/R, \quad (13.10)$$

де  $K$  – стала посудини при температурі  $25^{\circ}\text{C}$ , її величину написано на посудині);  $R$  – опір насиченого розчину  $\text{CaCO}_3$ , Ом.

2 Обчислити концентрацію насиченого розчину карбонату кальцію за рівнянням (13.6).

3 Обчислити добуток розчинності карбонату кальцію за рівнянням (13.5).

4 Обчислити розчинність карбонату кальцію за рівнянням (13.9).

### 13.4 Оформлення звіту

1 Коротко записати порядок вимірювання опору насиченого розчину карбонату кальцію.

2 Накреслити табл. 13.1, заповнити її експериментальними та розрахунковими даними.

### 13.5 Контрольні запитання

- 1 Який розчин називається насиченим ?
- 2 Що відображає добуток розчинності ?
- 3 Що таке активність іону ?
- 4 Від яких факторів залежить активність ?
- 5 Як залежить активність від концентрації ?
- 6 Що відображає коефіцієнт активності ?
- 7 Від яких факторів залежить коефіцієнт активності ?
- 8 Як проводяться виміри електричного опору насиченого розчину  $\text{CaCO}_3$ ?

## 14 РОБОТА 14

### ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОРУШІЙНОЇ СИЛИ ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА

## Мета роботи

- 1 Ознайомлення з компенсаційним методом вимірювання електрорушійної сили гальванічного елемента.
- 2 Ознайомлення з будовою та роботою гальванічного елемента.
- 3 Ознайомлення з будовою та роботою потенціометру.
- 4 Вимірювання електрорушійної сили елемента Даніеля-Якобі.

### 14.1 Короткі теоретичні відомості

Якщо занурити метал у воду або в розчин солі металу, то на поверхні розподілу метал-розчин утворюється подвійний електричний шар, виникає різниця потенціалів між металом та розчином.

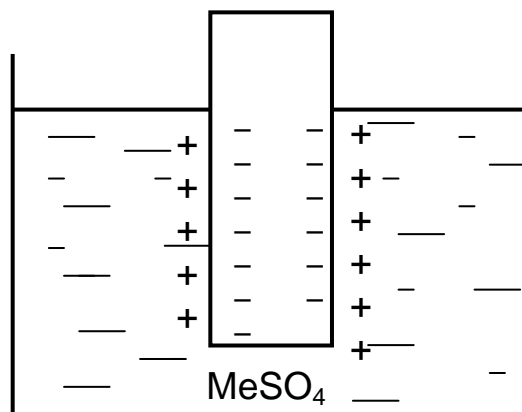


Рисунок 14.1 – Подвійний електричний шар біля поверхні металу, зануреного в розчин своєї солі

Величина різниці потенціалів на поверхні розподілу між воднем, адсорбованим платиною, та розчином сірчаної кислоти при парціальному тиску водню  $1,01325 \cdot 10^5$  Па та активності іонів водню, яка дорівнює одиниці, умовно прийнято за нуль. Такий електрод називається стандартним (нормальним) водневим електродом. Електродним потенціалом зветься величина різниці потенціалів між даним електродом та стандартним водневим електродом. Залежність електродного потенціалу від природи металу, активності його іонів в розчині та температур виражено рівнянням Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a \quad , \quad (14.1)$$

де  $\varphi^0$  – стандартний потенціал металу;

$R$  – універсальна газова стала;

$F$  – число Фарадея;

$T$  – абсолютна температура;

$z$  – число електронів, що беруть участь в електродному процесі;

$a$  – активність іонів металу в розчині.

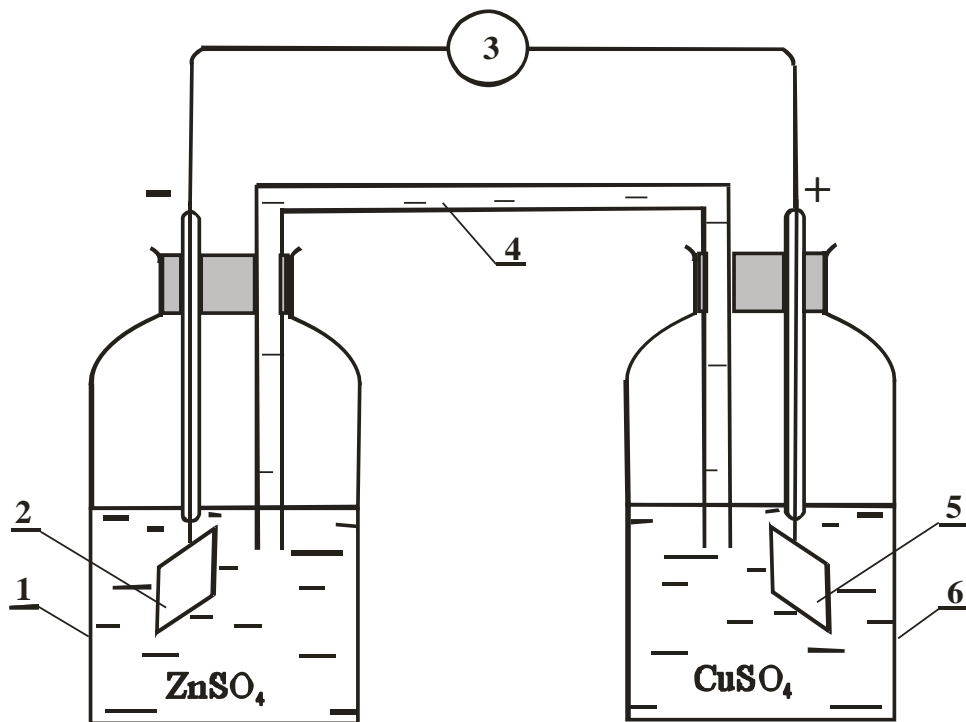
Стандартний потенціал металу кількісно відображає здатність атому металу віддавати електрони (бути відновником), тобто його хімічну активність: чим більш негативне значення стандартного потенціалу, тим активніше метал, тим більше у нього відновних властивостей. Ряд металів, розташованих по мірі зростання величини стандартних електродних потенціалів, зветься рядом напруг (активностей) металів. Стандартні потенціали деяких металів наведено в таблиці 14.1.

Таблиця 14.1 – Стандартні потенціали деяких металів в водних розчинах при 298 К (25°C)

Електрод	Електродний процес	$\varphi^0_{298}, \text{В}$
Li/Li <sup>+</sup>	Li ↔ Li <sup>+</sup> + e	- 3,05
Al/Al <sup>3+</sup>	Al ↔ Al <sup>3+</sup> + 3e	- 1,66
Zn/Zn <sup>2+</sup>	Zn ↔ Zn <sup>2+</sup> + 2e	- 0,76
Fe/Fe <sup>2+</sup>	Fe ↔ Fe <sup>2+</sup> + 2e	- 0,44
H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> ↔ 2H <sup>+</sup> + e	0,00
Cu/Cu <sup>2+</sup>	Cu ↔ Cu <sup>2+</sup> + 2e	+ 0,34
Ag/Ag <sup>+</sup>	Ag ↔ Ag <sup>+</sup> + e	+ 0,80
Au/Au <sup>3+</sup>	Au ↔ Au <sup>3+</sup> + 3e	+1,50

На рисунку 14.2 наведено схему гальванічного елемента, який складається з цинкового та мідного електродів, які з'єднані між собою електролітичним містком. Останній являє собою скляну трубку, заповнену загуще-

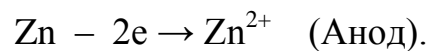
ним насиченим розчином хлориду калію.



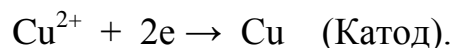
1 – посудина з розчином сульфату цинку; 2 – цинкова пластинка; 3 – гальванометр; 4 – електролітичний (гальванічний) місток; 5 – мідна пластинка; 6 – посудина з розчином сульфату міді

Рисунок 14.2 – Схема гальванічного елемента Даниеля-Якобі

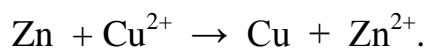
Електродний потенціал цинкового електроду більш негативний, ніж електродний потенціал мідного електроду. Якщо ці два електроди з'єднати дотомом через гальванометр, то стрілка гальванометра відхилиться від нульової позначки, що вказує на наяву електричного струму з напрямком від цинкового до мідного електроду. На негативному цинковому електроді відбувається окислення цинку:



На позитивному мідному електроді відбувається відновлення іонів міді:



Склавши обидва рівняння, одержимо рівняння окислювально-відновної реакції:



Електрод, на якому відбувається процес окислення, зветься анодом; електрод, на якому відбувається процес відновлення, зветься катодом. У

нашому випадку анодом є цинковий електрод, катодом – мідний електрод.

Наявність надлишку іонів  $Zn^{2+}$  біля аноду та іонів  $SO_4^{2-}$  біля катоду перешкоджає перебігу процесів на електродах (явище поляризації). Електролітичний місток дозволяє іонам  $SO_4^{2-}$  переходити з розчину, де він є в надлишку (катодний простір), до розчину, де його бракує, забезпечуючи безперервний перебіг окислювально-відновного процесу.

Прилад, в якому енергія окислювально-відновного процесу перетворюється на електричну енергію, називається гальванічним елементом. Гальванічний елемент Даніеля-Якобі можна умовно позначити такою схемою:



де:  $a_{Zn^{2+}}$  – активність іонів цинку;

$a_{Cu^{2+}}$  – активність іонів міді.

Одна вертикальна лінія позначає поверхню розподілу метал – розчин; дві вертикальні лінії позначають електролітичний місток.

Наявність різниці потенціалів між електродами спричиняє появу електричного струму. Найбільша різниця потенціалів між електродами досягається в тому випадку, коли система знаходиться в стані рівноваги, тобто струм дорівнює нулю. Ця величина зветься електрорушійною силою гальванічного елемента (ЕРС), її можна обчислити як різницю між рівноважними потенціалами катоду та аноду:

$$E = \varphi_k - \varphi_a . \quad (14.2)$$

Для елемента Даніеля-Якобі ця формула набуває вигляду

$$E = \varphi_{Zn} - \varphi_{Cu} . \quad (14.3)$$

Електродні потенціали мідного та цинкового електродів відображаються рівняннями Нернста:

$$\varphi_{Cu} = \varphi_{Cu}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Cu^{2+}} ; \quad (14.4)$$

$$\varphi_{Zn} = \varphi_{Zn}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Zn^{2+}} , \quad (14.5)$$

де  $\varphi_{\text{Cu}}^0$  та  $\varphi_{\text{Zn}}^0$  – стандартні потенціали мідного та цинкового електродів;

$a_{\text{Zn}^{2+}}$  та  $a_{\text{Cu}^{2+}}$  - активності іонів міді та цинку.

Підставляючи в рівняння (14.3) вирази (14.4) та (14.5) та перетворивши натуральний логарифм в десятковий, одержимо:

$$E = \varphi_{\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}}^0 + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}. \quad (14.6)$$

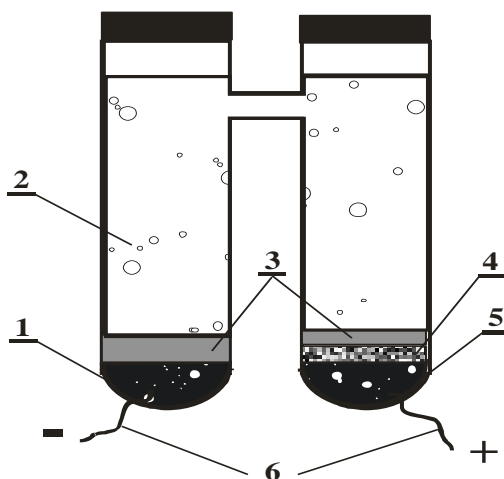
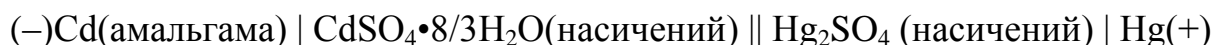
Обчислимо величину  $\frac{2,303RT}{2F}$  при 298 К:

$$\frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} = 0,0296 .$$

Підставимо знайдену величину в вираз (14.6), а також замість активностей іонів – їх концентрацію (що припустимо для розбавлених розчинів), одержимо:

$$E = \varphi_{\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}}^0 + 0,0296 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}. \quad (14.7)$$

Для вимірювання електрорушійної сили компенсаційним методом треба мати еталон ЕРС. Як еталон ЕРС звичайно використовують нормальний елемент Вестона, в якому позитивним електродом є ртуть з пастою  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , а негативним – амальгама кадмію (розчин кадмію в ртуті):



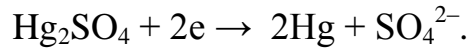
1 – амальгама кадмію; 2 – насичений розчин  $\text{CdSO}_4$ ; 3 – кристали  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ;

4 – паста  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , з кристалами  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ; 5 – ртуть; 6 – платиновий дріт  
 Рисунок 14.3 – Схема нормального елемента Вестона

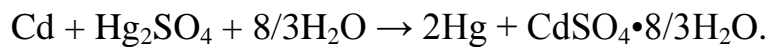
Під час роботи цього елемента на негативному електроді відбувається окислення кадмію з утворенням кристалогідрату  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ :



На позитивному електроді відбувається розчинення сульфату ртуті (I) та утворення ртуті:



Сумарний процес:



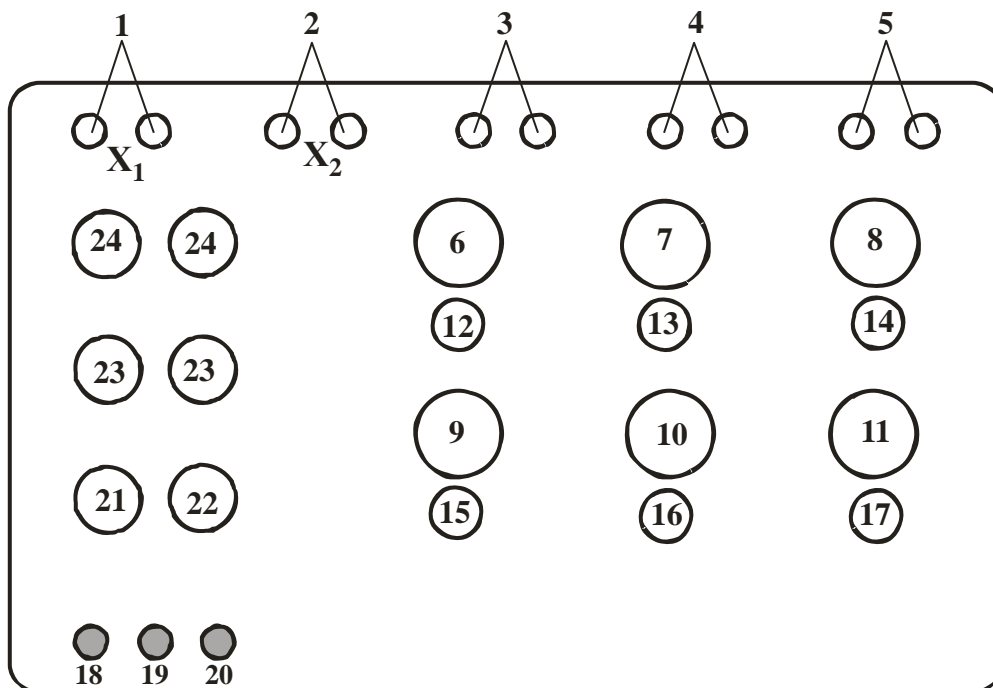
Оскільки обидва електроди цього елемента контактують з насиченими розчинами, його ЕРС не змінюється з часом і залежить лише від температури. ЕРС елемента Вестона мало змінюється з температурою (табл. 14.2).

Таблиця 14.2 – ЕРС нормального елемента Вестона для різних температур

t, °C	E, В	t, °C	E, В	t, °C	E, В
10	1,01871	16	1,01854	22	1,01831
11	1,01869	17	1,01851	23	1,01827
12	1,01866	18	1,01847	24	1,01822
13	1,01863	19	1,01844	25	1,01817
14	1,01859	20	1,01840	26	1,01815
15	1,01857	21	1,01835	27	1,01811

## 14.2 Потенціометр Р-307

Для вимірювання електрорушійної сили гальванічного елемента застосовують високоомний потенціометр постійного струму Р-307, який являє собою компенсаційне коло з декад різного опору. Послідовно вмикаючи в коло усі шість декад, можна вимірювати ЕРС елемента до 1,999999 В з точністю  $10^{-6}$  В. Потенціометр змонтовано на металевій панелі, яку вміщено в дерев'яний ящик. Панель закрито зверху металевою плитою, на якій є віконця для ручок перемикачів та затискачів (рис. 14.4).



1 та 2 – затискачі гальванічних елементів, що досліджуються ( $X_1$  та  $X_2$ ); 3 – затискачі гальванометра; 4 – затискачі нормального елемента; 5 – затискачі акумуляторної батареї; 6, 7, 8, 9, 10, 11 – ручки декадних перемикачів; 12, 13, 14, 15, 16, 17 – віконця чисельних значень ЕРС для шести декадних опорів; 18 – кнопка вмикання додаткового опору; 19 – кнопка вмикання декадних опорів; 20 – кнопка заспокоювача коливань стрілки гальванометра; 21 - перемикач роду робіт; 22 - ручка перемикача температурного компенсатора ЕРС елемента Вестона; 23 і 24 - ручки грубої та точної настройки потенціометру за елементом Вестона

Рисунок 14.4 – Панель потенціометру Р – 307

До затискачів потенціометра підключають нормальний елемент Вестона, гальванометр з чутливістю  $10^{-6}$  А та акумуляторну батарею, після чого проводять настройку приладу. Заміряють температуру повітря, знаходять у табл. 14.2 величину ЕРС елемента Вестона. Перемикач 21 встановлюють в положення «нормальний елемент», потім за допомогою перемикача 22 на потенціометрі виставляють величину ЕРС нормального елемента Вестона при даній температурі.

Натискають кнопку 18, обертаючи ручки 23, проводять грубу настройку приладу, підганяючи стрілку гальванометра до нульової позначки. Відпускають кнопку 18, натискають кнопку 19. Обертаючи ручки 24, проводять точну настройку приладу.



### 14.3 Вимірювання ЕРС елемента Даніеля-Якобі

1 Складають гальванічний елемент згідно зі схемою



Для цього посудини промивають дистильованою водою та наповнюють до позначки: одну посудину 1 М розчином  $\text{ZnSO}_4$ , іншу – 1 М розчином  $\text{CuSO}_4$ . Занурюють в розчин  $\text{ZnSO}_4$  цинковий електрод, а в розчин  $\text{CuSO}_4$  – мідний електрод, розчини з'єднують електролітичним містком.

2 До затискачів  $X_1$  або  $X_2$  підключають електроди елемента, що досліджується, звертаючи увагу на полярність.

3 Перемикач 21 встановлюють в положення  $X_1$  або  $X_2$  (у залежності від того, до яких затискачів підключено електроди елемента, що досліджується).

4 Натискають кнопку 18, послідовно обертаючи ручки 6, 7, 8, 9, 10, 11 проводять приблизне урівноваження (компенсацію) ЕРС елемента, що досліджується, встановлюючи стрілку гальванометра на нульову позначку.

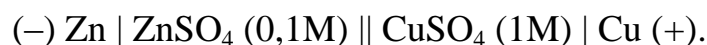
5 Натискають кнопку 19, потім, послідовно обертаючи ручки 6...11, проводять точну компенсацію ЕРС елемента, що досліджується.

6 Величину ЕРС дослідного елемента, що, читають у віконцях 12...17. Для цього цифру у кожному віконці помножують на множник, який написано біля віконця, одержані дані підсумовують. Результати вимірів заносять до табл. 14.3.

Таблиця 14.3 – ЕРС елемента Даніеля-Якобі  
Температура досліду  $t = \quad ^\circ\text{C}$

Елемент	ЕРС елемента, В		Помилка досліду	
	Е експер.	Е теор.	Абсолютна	Відносна
$\text{Zn} \text{ZnSO}_4(1\text{M})  \text{CuSO}_4(1\text{M}) \text{Cu}$				
$\text{Zn} \text{ZnSO}_4(0,1\text{M})  \text{CuSO}_4(1\text{M}) \text{Cu}$				
$\text{Zn} \text{ZnSO}_4(1\text{M})  \text{CuSO}_4(0,01\text{M}) \text{Cu}$				

7 З посудини виливають 1 М розчин  $ZnSO_4$  в склянку, цинковий електрод та посудину промивають 0,1 М розчином  $ZnSO_4$ , потім посудину наповнюють до позначки 0,1 М розчином  $ZnSO_4$ , занурюють електрод, складають елемент за схемою



Проводять вимірювання ЕРС, як описано вище. Одержані дані вносять до табл. 14.3.

8 Аналогічно проводять вимірювання ЕРС елемента:



Одержані дані вносять до табл. 14.3.

#### 14.4 Обробка результатів

1 Обчислити теоретичні значення ЕРС елементів, наведених в табл. 14.3, за рівнянням (14.7).

2 Обчислити абсолютну помилку ЕРС елементів за формулою

$$\Delta E = E_{\text{експ}} - E_{\text{теор}} . \quad (14.8)$$

3 Обчислити відносну помилку ЕРС елементів за формулою

$$\%E = \frac{100\Delta E}{E_{\text{теор}}} . \quad (14.9)$$

#### 14.5 Оформлення звіту

1 Намалювати схему елемента Данієля-Якобі.

2 Накреслити табл. 14.3, заповнити її дослідними та розрахунковими даними.

3 Коротко записати порядок вимірювання ЕРС елементів за допомогою потенціометру.

4 Обчислити теоретичні значення ЕРС для кожного елемента, а також абсолютні та відносні помилки вимірів ЕРС.

## 14.6 Контрольні запитання

- 1 Що називається електродним потенціалом ?
- 2 Описати будову та характеристики стандартного (нормального) водневого електроду.
- 3 Від чого залежить величина електродного потенціалу ?
- 4 Яку властивість металу відображає його стандартний потенціал ?
- 5 Описати будову та роботу гальванічного елемента.
- 6 Який процес відбувається на негативному електроді ? На позитивному електроді ?
- 7 Який електрод називається анодом ? Катодом ? За якою ознакою електроди поділяють на анод та катод ?
- 8 Що таке ЕРС гальванічного елемента?
- 9 Що таке гальванічний елемент ?
- 10 Яке призначення має електролітичний місток ?
- 11 Від яких факторів залежить ЕРС гальванічного елемента ?
- 12 Яку будову має нормальний елемент Вестона, які процеси відбуваються на його електродах під час роботи ?
- 13 Чому ЕРС елемента Вестона не змінюється з часом ?
- 14 Як виміряти ЕРС гальванічного елемента за допомогою потенціометру?

## 15 РОБОТА 15

### ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦІАЛУ

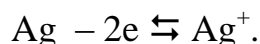
#### Мета роботи

- 1 Ознайомлення з будовою та роботою водневого електроду.
- 2 Ознайомлення з будовою та роботою каломельного електроду.
- 3 Практичне визначення потенціалів цинкового та мідного електродів.

## 15.1 Короткі теоретичні відомості

Електродом називається система, яка складається з металу та розчину електроліта, в який занурено цей метал. Електроди поділяють на оборотні та необоротні. Оборотні електроди – це електроди, які працюють на основі оборотного обміну іону між електродом та розчином електроліту. До електродів, оборотних відносно катіону, належать  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ;  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ .

Процеси на цих електродах відбуваються оборотно відносно катіону:



Потенціал електроду, оборотного відносно катіону, можна обчислити за рівнянням Нернста:

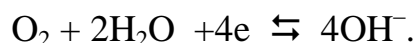
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{к}}, \quad (15.1)$$

де  $\varphi^0$  – стандартний (нормальний) потенціал електроду, коли активність катіону дорівнює 1 моль/л;

$a_{\text{к}}$  – активність катіону;

$z$  – кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі.

До електродів, оборотних відносно аніону, належать, наприклад:  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ ;  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-$  та інші. Під час роботи кисневого електроду відбувається оборотний процес:



Потенціал електроду, оборотного відносно аніону, можна обчислити за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{а}}, \quad (15.2)$$

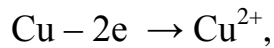
де  $\varphi^0$  – стандартний (нормальний) потенціал електроду, коли активність аніону дорівнює 1 моль/л;

$a_{\text{а}}$  – активність аніону;

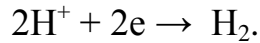
$z$  – кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі.

До необоротних електродів належать такі, наприклад, електроди:

Cu/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Fe/NaCl та ін. Під час роботи Cu/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> як негативного електроду відбувається окислення міді:

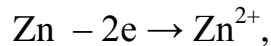


а як позитивного електроду – відновлення іонів H<sup>+</sup>:



У той час, як потенціал оборотного електроду є рівноважним і його можна обчислити за рівнянням Нернста, потенціал необоротного електроду є завжди нерівноважним, його не можна обчислити за рівнянням Нернста, а можна тільки визначити експериментальним шляхом.

Оборотні електроди можна поділяти на електроди першого роду та електроди другого роду. До електродів першого роду відносять металеві електроди, оборотні щодо катіонів, до складу яких входить ненасичений розчин солі цього металу. Під час роботи такого електроду відбувається зміна концентрації іонів металу, і тому потенціал такого електроду теж з часом змінюється. Наприклад, під час роботи цинкового електрода Zn/Zn<sup>2+</sup> в якості аноду відбувається окислення металевого цинку:

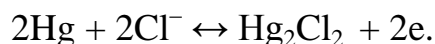


внаслідок чого концентрація іонів цинку в розчині збільшується. Якщо такий електрод відіграє роль катоду, все відбувається в зворотному напрямку.

До електродів другого роду належать такі електроди, в яких концентрація іонів металу в розчині є величиною сталою, для чого використовують насичені розчини. Прикладом такого електроду може слугувати насичений каломельний електрод з насиченим розчином хлориду калію:



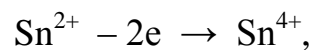
На каломельному електроді відбувається оборотний процес:



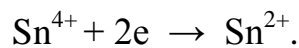
Якщо процес відбувається в прямому напрямку, утворюється осад Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, а якщо процес відбувається в зворотному напрямку – розчинення осаду Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. При цьому концентрація іонів хлору є сталою, а отже сталим

є і потенціал цього електроду. При стандартній температурі 298 кельвінів потенціал насиченого каломельного електроду дорівнює +0,2438В.

До оборотних електродів належать так звані окислювально-відновні електроди, в яких інертний матеріал електроду не бере участі в хімічних перетвореннях, а лише забезпечує підведення або відведення електронів для реакції, яка відбувається між іонами розчину. Прикладом такого електроду може бути платиновий дріт, який занурено в розчин, що вміщує іони  $\text{Sn}^{2+}$  та  $\text{Sn}^{4+}$ . Під час роботи цього електрода як негативного електроду відбувається окислення двовалентного олова:



а як позитивного електроду – відновлення іонів  $\text{Sn}^{4+}$ :



Потенціал окислювально-відновного електроду залежить від природи окислювально-відновної системи, активності окисленої та відновленої форм та температури:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{о.ф.}}^{\frac{1}{z}}}{a_{\text{в.ф.}}^{\frac{1}{z}}}, \quad (15.3)$$

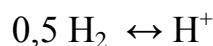
де  $\varphi^0$  стандартний (нормальний) потенціал;

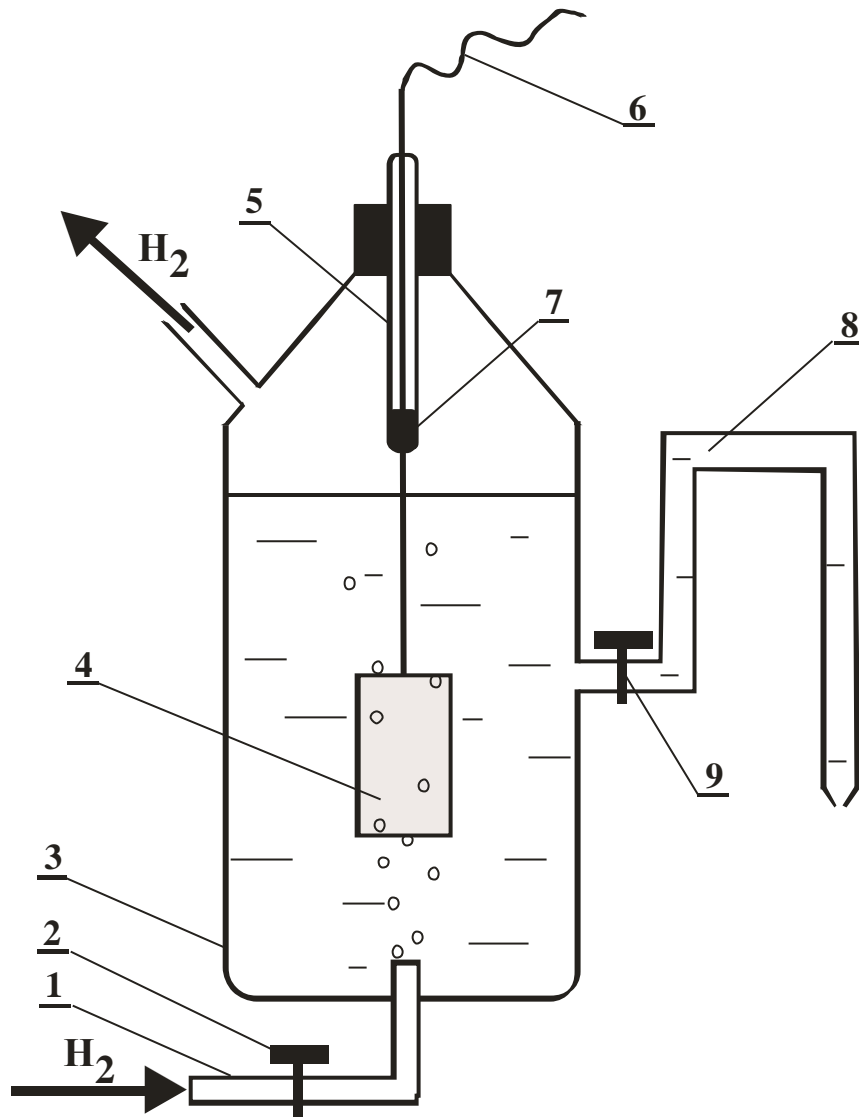
$a_{\text{о.ф.}}$  – активність окисленої форми;

$a_{\text{в.ф.}}$  – активність відновленої форми;

$z$  – кількість електронів, що беруть участь в процесі.

На рис. 15.1 наведено схему водневого електроду. Під час роботи цього електроду відбувається процес





1 – скляна трубка для водню;; 2 – кран для вводу водню; 3 – скляна посудина з розчином сірчаної кислоти; 4 – пластинка з губчастої платини; 5 – скляна трубка; 6 – мідний дріт; 7 – ртуть; 8 – сифон; 9 – кран

Рисунок 15.1 – Схема водневого електроду

Потенціал водневого електроду залежить від активності іонів водню, парціального тиску водню та температури:

$$\varphi_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} (P_{\text{H}_2}^0)^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}, \quad (15.4)$$

де  $a_{\text{H}^+}$  – активність іонів водню;

$P_{\text{H}_2}^0$  – стандартний (нормальний) тиск водню, він дорівнює 101325 Па;

$P_{H_2}$  – рівноважний парціальний тиск водню.

Якщо активність іонів  $H^+$  дорівнює одному молу на літр, а рівноважний парціальний тиск водню дорівнює 101325 Па, то такий електрод називається стандартним (нормальним) водневим електродом, потенціал якого умовно прийнято за нуль ( $\varphi_{H_2}^0 = 0,000$  В).

Якщо рівноважний парціальний тиск водню дорівнює 101325 Па, то рівняння (15.4) набуває вигляду

$$\varphi_{H_2} = \frac{2,303RT}{F} \lg a_{H^+}. \quad (15.5)$$

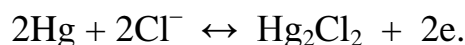
Розв'язавши рівняння (15.5) відносно  $\lg a_{H^+}$  одержимо:

$$\lg a_{H^+} = -pH = \frac{\varphi_{H_2} F}{2,303RT}. \quad (15.6)$$

Таким чином, вимірюючи потенціал водневого електроду, можна визначити активність іонів  $H^+$  в розчині та pH розчину.

Під час роботи водневого електроду слід підтримувати сталість парціального тиску водню, беручи до уваги тиск насиченої пари над розчином сірчаної кислоти, дотримуватись суворих правил безпеки. З цих причин в якості стандартного електроду широко застосовують каломельний електрод. Він працює дуже стабільно, має просту будову, працювати з ним набагато легше в небезпечніше, ніж з водневим (рис. 15.2).

Під час роботи каломельного електроду  $Hg|Hg_2Cl_2, KCl_{нас}$  має місце оборотний процес:



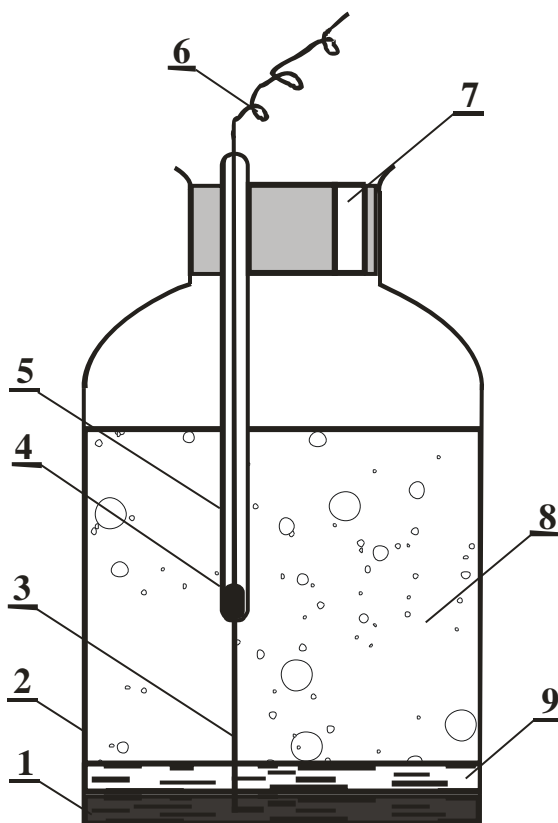
Потенціал каломельного електроду залежить від активності іонів  $Cl^-$  та температури:

$$\varphi_{кал} = \varphi_{кал}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}, \quad (15.7)$$

де  $\varphi_{кал}^0$  стандартний потенціал каломельного електроду;

$a_{Cl^-}$  – активність іонів хлору.





1 – шар рідкої ртуті; 2 – скляна посудина з пробкою ; 3 – платиновий дріт; 4 – ртуть; 5 – скляна трубка; 6 – мідний дріт; 7 – отвір для електролітичного містка; 8 – насичений розчин КС1; 9 – каломель  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Рисунок 15.2 – Схема каломельного електроду

При температурі  $25^\circ\text{C}$  потенціал каломельного електроду із застосуванням  $0,1\text{н}$  розчину КС1 дорівнює  $+0,3341\text{ В}$ , із застосуванням  $1\text{н}$  КС1 дорівнює  $+0,2812\text{ В}$ , із застосуванням насиченого розчину КС1 –  $+0,2438\text{ В}$ .

У табл. 15.1 наведені значення потенціалу насиченого каломельного електроду при різних температурах.

Неможливо експериментально визначити потенціал окремого електроду, можна виміряти лише ЕРС елемента, який складається з електроду, що досліджується, та стандартного електроду, потенціал якого відомий. В якості стандартного електрода (електрода порівняння), як правило, використовують каломельний електрод. Знаючи ЕРС елемента та потенціал стандартного електроду, можна обчислити потенціал електроду, що досліджується.

Таблиця 15.1 – Значення потенціалу насиченого каломельного електроду при різних температурах

t, °C	φ, В	t, °C	φ, В	t, °C	φ, В	t, °C	φ, В	t, °C	φ, В
10	0,2536	14	0,2510	18	0,2483	22	0,2458	26	0,2431
110	0,2529	15	0,2503	19	0,2377	23	0,2451	27	0,2425
12	0,2523	16	0,2497	20	0,2471	24	0,2445	28	0,2418
13	0,2516	17	0,2490	21	0,2464	25	0,2438	29	0,2412

## 15.2 Визначення потенціалу цинкового електроду

Для визначення потенціалу цинкового електроду складають гальванічний елемент:



Посудину цинкового електроду промивають дистильованою водою, потім 1М розчином  $\text{ZnSO}_4$ . Заповнюють її до позначки 1М розчином  $\text{ZnSO}_4$ , занурюють в розчин цинковий електрод. З'єднують цинковий електрод з каломельним електродом за допомогою електролітичного містка. До затискачів  $X_1$  або  $X_2$  потенціометру (див. рис. 14.4) підключають електроди дослідного елемента, дотримуючись полярності. Спочатку проводять настройку потенціометра за елементом Вестона, а потім проводять вимірювання ЕРС елемента, як описано в роботі 14.

ЕРС елемента дорівнює різниці потенціалів каломельного та цинкового електродів:

$$E_X = \varphi_{\text{кал}} - \varphi_{\text{Zn}} . \quad (15.8)$$

Звідси потенціал цинкового електроду

$$\varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{кал}} - E_X . \quad (15.9)$$

Величину потенціалу каломельного електроду беруть з табл. 15.1 в залежності від температури, при якій відбувається дослід.

Обчислюють абсолютну помилку визначення потенціалу цинкового електроду:

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{експ}} - \varphi_{\text{теор}} \quad (15.10)$$

Теоретичне значення потенціалу цинкового електроду знаходиться в таблиці 14.1.

Відносну помилку досліду обчислюють за формулою

$$\% \varphi = \frac{100\Delta\varphi}{\varphi_{\text{теор}}} \quad (15.11)$$

Одержані дані вносять до таблиці 15.2.

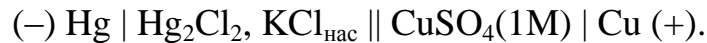
Таблиця 15.2 – Потенціали електродів

Температура досліду  $t = \text{---}^\circ\text{C}$

Електрод	ЕРС елемента, В	$\varphi_{\text{кал.}}$ , В	Потенціал електрода, В		Помилка	
			$\varphi_{\text{експ}}$	$\varphi_{\text{теор}}$	Абсолютна, В	Відносна, %
Цинковий						
Мідний						

### 15.3 Визначення потенціалу мідного електроду

Для визначення потенціалу мідного електроду складають гальванічний елемент



Елемент підключають до затискачів Х потенціометру, дотримуючись полярності. Виміряють ЕРС елемента. Вона дорівнює різниці між потенціалами мідного та каломельного електродів:

$$E_X = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{кал.}} \quad (15.12)$$

Звідси потенціал мідного електроду

$$\varphi_{\text{Cu}} = E_X + \varphi_{\text{кал.}} \quad (15.13)$$

Обчислюють абсолютну та відносну помилки досліду, беручи теоретичне значення потенціалу мідного електроду з таблиці 14.1. Одержані дані вносять до таблиці 15.2.

### 15.4 Оформлення звіту

- 1 Накреслити схему каломельного електроду.
- 2 Коротко записати послідовність виконання досліду.
- 3 Накреслити табл. 15.2, заповнити її дослідними та розрахунковими даними.
- 4 Обчислити експериментальні величини потенціалів цинкового та мідного електродів.
- 5 Обчислити абсолютну та відносну помилки визначення потенціалів електродів.

### 15.5 Контрольні запитання

- 1 Що називається електродом ?
- 2 Які електроди називаються оборотними ?
- 3 Навести приклади електродів, оборотних відносно аніону та катіону.
- 4 Який електрод називається необоротним ? Навести приклади.
- 5 Як можна обчислити електродний потенціал оборотного електроду?
- 6 Який електрод називається окислювально-відновним ?
- 7 Як побудовано водневий електрод, яке його призначення ?
- 8 Від яких факторів залежить потенціал водневого електроду ?
- 9 Який електрод називається стандартним водневим електродом ? Чому дорівнює його відносний потенціал ?
- 10 Як побудовано каломельний електрод, як він працює ?
- 11 Яку роль відіграє каломельний електрод у визначенні електродних потенціалів ?
- 12 В якій послідовності виміряють потенціали електродів за допомогою потенціометра ?
- 13 Чому потенціали цинкового та мідного електродів обчислюють за різними формулами ?

**16 РОБОТА 16**  
**ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ**  
**ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ**

Мета роботи

- 1 Ознайомлення з методом визначення константи швидкості реакції.
- 2 Визначення константи швидкості реакції йодування ацетону.
- 3 Визначення середньої швидкості реакції йодування ацетону.

**16.1 Короткі теоретичні відомості**

Хімічний акт, тобто хімічне перетворення початкових речовин в кінцеві продукти реакції, відбувається внаслідок зіткнення активних молекул, які мають певний надлишок енергії в момент зіткнення.

Швидкість гомогенної реакції визначається зміною концентрації реагуючої речовини за одиницю часу. Вона може бути відображена як зміна числа молей реагуючої речовини в одному літрі за секунду (моль/(л·с)). Перебіг реакції супроводжується зменшенням концентрації початкових речовин та збільшенням концентрації кінцевих речовин. Тому швидкість реакції можна відобразити зміною концентрацій як початкових, так і кінцевих речовин за одиницю часу. Поступово швидкість реакції зменшується від певної величини до нуля.

Швидкість реакції в дану мить називається істинною швидкістю реакції:

$$v = \pm \frac{dC}{dt}, \quad (16.1)$$

де  $dC$  – нескінченно мала зміна концентрації речовини за нескінченно малий проміжок часу  $dt$ .

Середня швидкість реакції за певний проміжок часу  $t_2 \dots t_1$  визнача-

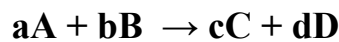
ється рівнянням

$$\bar{v} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}, \quad (16.2)$$

де  $C_1$  – концентрація речовини в момент часу  $t_1$ ;

$C_2$  – концентрація речовини в момент часу  $t_2$ .

Швидкість гомогенної реакції залежить від природи та концентрації реагуючих речовин, температури та присутності каталізатора. Залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин визначається законом дії мас, який проголошує, що при сталій температурі швидкість реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин в ступенях, що дорівнюють коефіцієнтам перед формулами речовин в рівнянні реакції. Для реакції



істинну швидкість реакції згідно із законом діючих мас визначають за рівнянням

$$-\frac{dC}{dt} = kC_A^a C_B^b, \quad (16.3)$$

де  $dC$  – нескінченно мала зміна концентрації початкових речовин за нескінченно малий проміжок часу;

$C_A$  та  $C_B$  – концентрації реагуючих речовин А та В у дану мить;

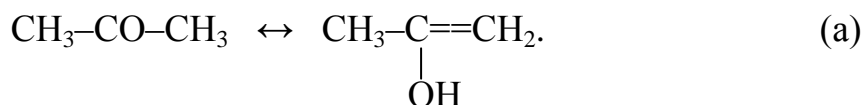
$a$  та  $b$  – коефіцієнти в рівнянні реакції при речовинах А і В;

$k$  – константа швидкості реакції.

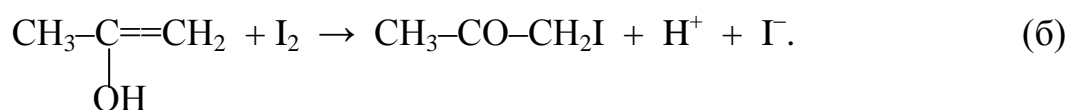
Константа швидкості реакції залежить від природи реагуючих речовин, температури та наявності каталізатора, але не залежить від концентрації реагуючих речовин. Вона чисельно дорівнює швидкості реакції, якщо кожна з концентрацій початкових речовин дорівнює 1 моль на літр ( $C_A = C_B = 1$ ):

$$-\frac{dC}{dt} = k. \quad (16.4)$$

Розглянемо швидкість реакції йодування ацетону. Процес йодування ацетону відбувається в дві стадії. Спочатку в присутності іонів водню відбувається перетворення ацетону в метилвініловий спирт (єнолізація ацетону):



Іони водню відіграють роль індуктора. Ця реакція є оборотною і відбувається досить повільно. Потім метилвініловий спирт реагує з йодом з утворенням йодистого ацетону та іонів водню за схемою



Реакція відбувається швидко і практично до кінця, тобто необоротно. Складаючи рівняння (а) та (б), одержимо рівняння, яке відображає сумарний процес йодування ацетону:



Сумарна швидкість цієї реакції визначається швидкістю першої повільної стадії і тому залежить від концентрації ацетону та іонів водню. У результаті перебігу другої стадії концентрація іонів водню зростає. Такі реакції зводяться до автокаталітичних.

Швидкість реакції йодування ацетону відображається таким кінетичним рівнянням:

$$-\frac{dC}{dt} = k(C_{\text{ац}}^0 - C_x)(C_{\text{H}^+}^0 + C_x), \quad (15.5)$$

де  $C_{\text{ац}}^0$  – початкова концентрація ацетону, моль/л;

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

$C_x$  – зміна концентрації реагуючої речовини за певний проміжок часу.

Після інтегрування рівняння (15.5) одержимо:

$$k = \frac{2,303}{t(C_{\text{ац}}^0 + C_{\text{H}^+}^0)} \lg \frac{C_{\text{ац}}^0 (C_{\text{H}^+}^0 + C_x)}{C_{\text{H}^+}^0 (C_{\text{ац}}^0 - C_x)}. \quad (15.6)$$

Останнє рівняння відображає залежність концентрацій ацетону та іонів водню від часу. За допомогою цього рівняння можна обчислити константу швидкості йодування ацетону, якщо відомі початкові концентрації ацетону, іонів водню та їх зміна за певний проміжок часу.

## 15.2 Проведення дослідів

Регулюють водяний термостат на задану температуру (20, 30, 40 або 50°C) і весь час слідкують за тим, щоб температура термостату не мінялась під час проведення дослідів. Відміряють піпеткою 25 мл 0,1н розчину йоду в 4 % розчині KI та 25 мл 1н розчину соляної кислоти, переносять в мірну колбу об'ємом 250 мл, розбавляють дистильованою водою до об'єму нижче позначки приблизно на 30...35 мл. Мірну колбу з одержаним розчином закривають гумовою пробкою та вміщують у водяний термостат на 15...20 хвилин.

У три конічні колби об'ємом 100 мл наливають по 30 мл 0,1н розчину бікарбонату натрію  $\text{NaHCO}_3$ . Бюретку для титрування заповнюють 0,02н розчином тіосульфату натрію. Після стабілізації температури розчину в мірну колбу наливають піпеткою 25 мл 0,1н розчину ацетону, швидко доводять до позначки дистильованою водою, ретельно збовтують, одразу відбирають піпеткою пробу об'ємом 25 мл, виливають її в конічну колбу з розчином  $\text{NaHCO}_3$ . Бікарбонат натрію нейтралізує соляну кислоту і реакція йодування ацетону припиняється.

Мірну колбу з розчином ацетону закорковують, вміщують в термостат на 10 хвилин. Вміст йоду в пробі визначають титруванням 0,02н розчином тіосульфату натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в присутності крохмалю. Спочатку пробу титрують доти, поки коричневе забарвлення розчину не зміниться на блідожовте, потім додають 2...3 краплі розчину крохмалю. Розчин, який після цього має синій колір, продовжують титрувати до обезбарвлення. Наприкінці титрування розчин тіосульфату додають по краплям, безперервно збов-



туючи розчин в колбі для титрування. Відмічають об'єм розчину тіосульфату, що витрачено на титрування, вносять його до таблиці 15.1.

Через кожні 10 хвилин повторюють відбір проби і її титрування. Зменшення об'єму розчину тіосульфату, витраченого на титрування, вказує на зменшення концентрації йоду, а також концентрації ацетону в реакційній масі. Результати кожного титрування вносять до табл. 15.1.

Таблиця 15.1 – Константи швидкості реакції йодування ацетону

Час від початку реакції, хв	Об'єм розчину тіосульфату, мл	Початкова концентрація ацетону $C_{\text{ац}}^0$ , моль/л	Початкова концентрація іонів водню $C_{\text{H}^+}^0$ , моль/л	Зміна концентрації $C_x$ , моль/л	Константа швидкості реакції, $k$
0					
10					
20					
30					

### 15.3 Обробка результатів

1 Обчислити початкову концентрацію ацетону та іонів водню з урахуванням розбавлення розчину.

2 Обчислити зміну концентрації ацетону на 10, 20, 30 хвилин за рівнянням

$$C_x = \frac{V_0 - V_t}{25} \cdot \frac{C_n}{2}, \quad (15.7)$$

де  $V_0$  – об'єм 0,02н розчину тіосульфату, що пішов на титрування першої проби, мл;

$V_t$  – об'єм 0,02н розчину тіосульфату, що пішов на титрування проби через  $t$  хвилин, мл;

$C_n$  – нормальність розчину тіосульфату.

3 Обчислити константу швидкості реакції йодування ацетону для кожного проміжку часу за рівнянням (15.6).

## 15.4 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати проведення досліду.
- 2 Накреслити табл. 15.1, заповнити її дослідними та розрахунковими даними.
- 3 Обчислити зміну концентрації реагуючих речовин за проміжки часу 10, 20, 30 хвилин.
- 4 Обчислити середню константу швидкості реакції йодування ацетону за вказаний викладачем проміжок часу.

## 15.5 Контрольні запитання

- 1 Що називається швидкістю гомогенної реакції ?
- 2 Дати визначення істинної швидкості реакції.
- 3 Дати визначення середньої швидкості реакції.
- 4 Від яких факторів залежить швидкість гомогенної реакції?
- 5 Сформулювати закон дії мас.
- 6 Який фізичний зміст має константа швидкості реакції ?
- 7 Від чого залежить константа швидкості реакції ?
- 8 З яких стадій складається реакція йодування ацетону ?
- 9 Чому швидкість реакції йодування ацетону визначається швидкістю першої стадії ?
- 10 Навіщо пробу перед титруванням треба нейтралізувати розчином бікарбонату ?
- 11 Що є ознакою кінця титрування ?

## 17 РОБОТА 17

### ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ АКТИВАЦІЇ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

#### Мета роботи

- 1 Ознайомлення з методом визначення енергії активації.

2 Визначення константи швидкості реакції розкладу перекису водню при кількох температурах.

3 Визначення енергії активації реакції розкладу перекису водню.

4 Визначення відносної кількості активних часток реакції розкладу перекису водню.

5 Визначення температурного коефіцієнту константи швидкості реакції розкладу перекису водню.

### 17.1 Короткі теоретичні відомості

Швидкість хімічної реакції різко збільшується із збільшенням температури. Залежність швидкості реакції від температури відображається рівнянням Арреніуса:

$$\ln k = -\frac{E^*}{RT} + B, \quad (17.1)$$

де **k** – константа швидкості реакції;

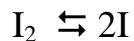
**E\*** – енергія активації реакції;

**R** – універсальна газова стала;

**T** – абсолютна температура;

**B** – стала для даної реакції величина.

Акт хімічного перетворення вихідних речовин в кінцеві речовини відбувається при зіткненні активних частинок (молекул, атомів, іонів), які мають певний надлишок енергії в мить зіткнення. Мінімальний надлишок енергії в порівнянні з середньою енергією частинок, який повинна мати частинка, аби бути здатною до взаємодії, називається енергією активації реакції. Цей надлишок енергії може належати частинкам в різних формах: збільшена кінетична енергія поступального або обертального руху, збільшена енергія взаємних коливань атомів або атомних груп, що складають молекулу тощо. Для різних реакцій не усі форми цієї підвищеної енергії рівноцінні. Так, наприклад, для термічної дисоціації молекул йоду на атоми



найбільш вагомий вклад має енергія коливань атомів в молекулі.

На рисунку 17.1 наведено хід реакції, яка відбувається в ізохорних умовах ( $V = \text{const}$ ) з виділенням теплоти  $Q_v$ .

З цього рисунка видно, що енергія активації прямої реакції дорівнює різниці між мінімальною енергією активних частинок  $U_a$  та середньою енергією частинок вихідних речовин  $U_1$ :

$$E_1^* = U_a - U_1. \quad (17.2)$$

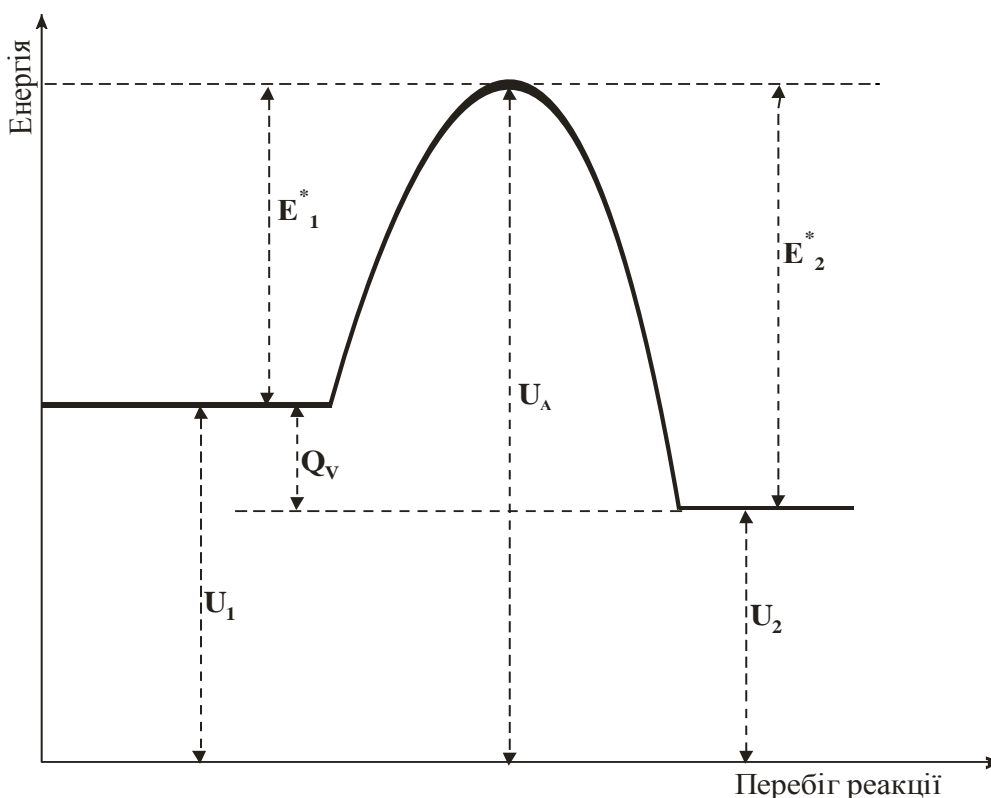


Рисунок 17.1 – Енергетична діаграма реакції

Енергія активації зворотної реакції

$$E_2^* = U_a - U_2, \quad (17.3)$$

де  $U_2$  – середня енергія частинок кінцевих речовин.

Виділення енергії (теплоти) відбувається за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи:

$$Q_v = -\Delta U = U_1 - U_2 = E_2^* - E_1^*. \quad (17.4)$$

З підвищенням температури середня енергія молекул збільшується, а енергія активації прямої та зворотної реакції зменшується. Таким чином, енергія активації залежить не тільки від природи реагуючих речовин, але і від температури. Енергію активації реакції в певному інтервалі температур можна обчислити за рівнянням (17.5), яке випливає із розв'язання системи двох рівнянь Арреніуса для двох температур:

$$E^* = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}, \quad (17.5)$$

де  $k_1$  – константа швидкості реакції при температурі  $T_1$ ;

$k_2$  – константа швидкості реакції при температурі  $T_2$ .

Якщо відома енергія активації реакції, то можна, користуючись формулою Больцмана, обчислити відносну кількість активних молекул:

$$\ln \frac{N^*}{N} = -\frac{E^*}{RT}, \quad (17.6)$$

де  $N$  – загальна кількість молекул ;

$N^*$  – кількість активних молекул .

З підвищенням температури різко зростає відносна кількість активних молекул, а отже і швидкість реакції. Так, наприклад, для реакції з енергією активації 252 кДж/моль підвищення температури на 500 К (від 300 до 800 К) збільшує відносну кількість активних молекул в  $5 \cdot 10^{27}$  разів.

Експериментальне доведено, що коли відносна кількість активних молекул не перевищує  $10^{-20}$ , реакція практично не відбувається, а коли відносна кількість активних молекул перевищує  $10^{-10}$ , реакція відбувається вмиль, як вибух.

Температурний коефіцієнт константи швидкості реакції вказує на збільшення швидкості реакції при підвищенні температури на кожні 10°C (або 10 К):

$$\gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}, \quad (17.7)$$

де  $k_1$  – константа швидкості реакції при температурі  $T_1$ ;

$k_2$  – константа швидкості реакції при температурі  $T_2$ ;

$v_1$  – швидкість реакції при температурі  $T_1$ ;

$v_2$  – швидкість реакції при температурі  $T_2$ ;

$\gamma$  – температурний коефіцієнт швидкості реакції.

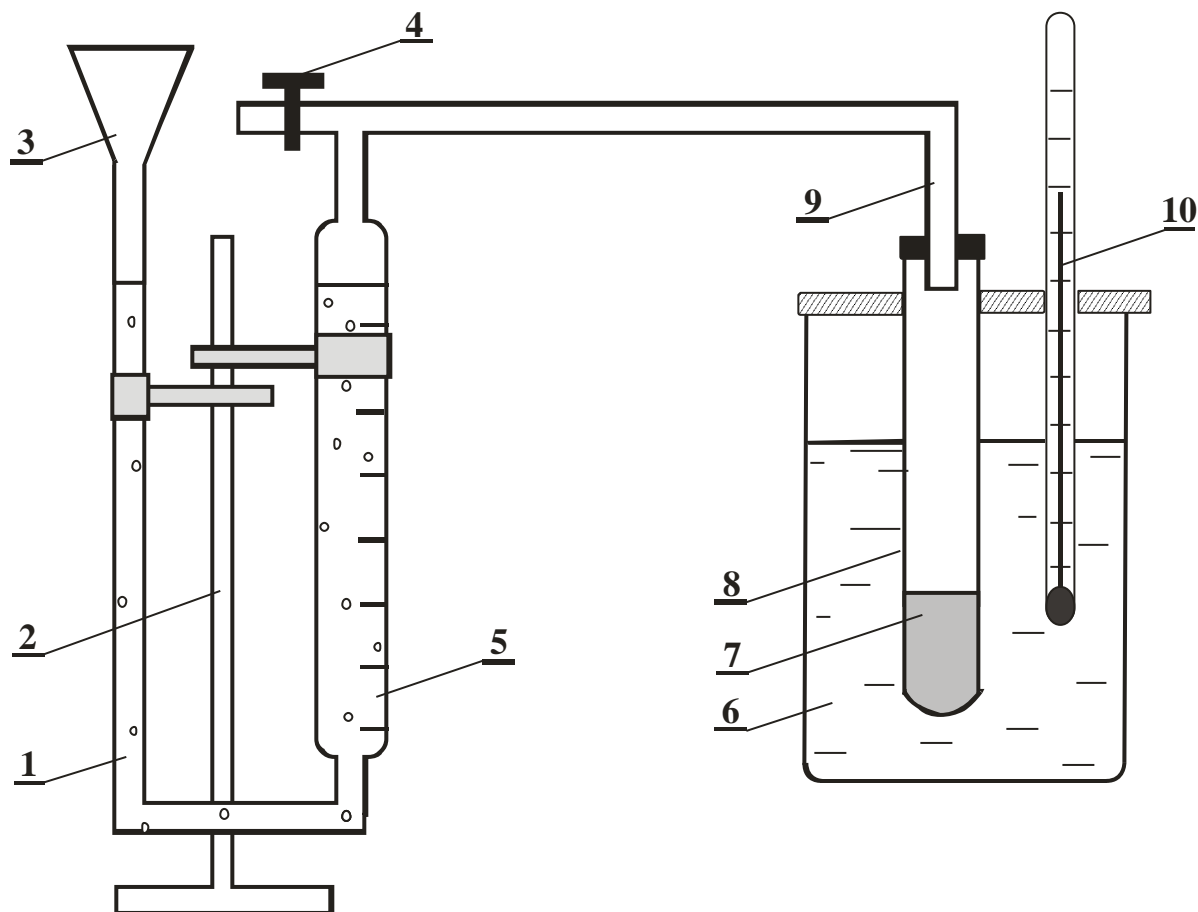
Останнє рівняння відображає правило Вант-Гоффа, яке проголошує, що при підвищенні температури на кожні  $10^\circ\text{C}$  ( $10\text{ K}$ ) швидкість реакції збільшується приблизно в  $2\dots 4$  рази (тобто температурний коефіцієнт реакцій лежить в межах  $2\dots 4$ ).

При кімнатній температурі перекис водню досить повільно розкладається з утворенням кисню:



що обумовлено значною енергією активації. Каталізатори  $\text{FeCl}_3$  або  $\text{CuCl}_2$  знижують енергію активації реакції розкладу перекису водню. У присутності цих каталізаторів швидкість реакції розкладу перекису водню значно збільшується.

## 17.2 Проведення досліду



1 – гумовий шланг; 2 – штатив; 3 – урівноважувальна склянка; 4 – скляний кран; 5 – бюретка; 6 – водяний термостат; 7 – розчин перекису водню; 8 – реакційна посудина місткістю 50 мл; 9 – скляна трубка; 10 – термометр

**Рисунок 17.2 – Схема установки для визначення швидкості реакції розкладу перекису водню**

У реакційну посудину 8 наливають 25 мл 2 % розчину  $\text{CuCl}_2$ . Реакційну посудину з розчином каталізатору вміщують на 10...15 хвилин до водяного термостату, де встановлено вказану викладачем температуру, розчин періодично переміщують термометром.

Урівноважувальну склянку та бюретку заповнюють водою. Рівень води в бюретці встановлюють біля нульової позначки. Після встановлення в термостаті вказаної викладачем температури в реакційну посудину наливають 2 мл 3 % розчину перекису водню. Розчин ретельно збовтують термометром, реакційну посудину ретельно закорковують пробкою з скляною трубкою 9.

Встановлюють однаковий рівень рідини в бюретці та урівноважувальній склянці, для чого останню підіймають або опускають. При цьому атмосферний тиск над рідиною в урівноважувальній склянці дорівнює тиску кисню над рідиною в бюретці. Проводять перше вимірювання рівню рідини на шкалі бюретки, вмикають секундомір.

Одержані дані вносять до табл. 17.1.

Таблиця 17.1 – Кінетичні дані реакції розкладу перекису водню при температурі \_\_\_\_ °С

Номер виміру	Час, хв	Рівень рідини в бюретці, мл	Об'єм кисню, що виділився, $V_t$ , мл	Константа швидкості реакції $k$
1	0			
2	5			
3	10			
4	15			
5	20			
6	25			
7	30			
8	$\infty$			

Кожні 5 хвилин протягом 30 хвилин відмічають рівень в бюретці, причому під час кожного виміру підтримують однакові рівні рідини в бюретці та склянці. Результату вносять до табл. 17.1. Після останнього виміру реакційну посудину занурюють в киплячу водяну баню і витримують в неї до повного розкладу перекису водню. Реакцію вважають закінченою, коли рівень рідини в бюретці стабілізується, стане максимальним. Після повного розкладу перекису водню реакційну посудину охолоджують до температури проведення досліду, відмічають рівень рідини в бюретці, заносять одержану цифру до останнього рядка табл. 17.1.



### 17.3 Обробка результатів

1 Обчислити об'єм кисню, що виділився за 5, 10, 15 хвилин та ін., внести його до табл. 17.1:

$$V_t = V_n - V_0, \quad (17.8)$$

де  $V_n$  – рівень рідини в бюретці через  $t$  хвилин після початку реакції, мл;

$V_0$  – рівень рідини в бюретці до початку реакції, мл.

2 Обчислити об'єм кисню, що виділився після кип'ятіння розчину, тобто після розкладу всього перекису водню:

$$V_\infty = V_x - V_0, \quad (17.9)$$

де  $V_x$  – рівень рідини в бюретці після кип'ятіння розчину та його охолодження.

3 Обчислити константу швидкості реакції розкладу перекису водню для кожного проміжку часу за рівнянням

$$k = \frac{1}{t} \lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}, \quad (17.10)$$

де  $V_\infty$  – об'єм кисню, що виділився після розкладу всього перекису водню;

$V_t$  – об'єм кисню, що виділився за  $t$  хвилин.

4 Обчислити середнє значення константи рівноваги  $k$ .

5 Обчислити енергію активації реакції розкладу перекису водню за рівнянням (17.5). Величину константи швидкості реакції розкладу перекису водню при іншій температурі взяти у викладача.

6 Обчислити відносну кількість активних молекул за рівнянням (17.6).

7 Обчислити температурний коефіцієнт константи швидкості реакції за рівнянням (17.7).

### 17.4 Оформлення звіту

1 Коротко записати проведення досліду.

2 Намалювати рис. 17.2.

3 Накреслити табл. 17.1, заповнити її початковими та дослідними даними.

4 Навести розрахунки енергії активації реакції, відносної кількості активних молекул та температурного коефіцієнту константи швидкості реакції.

### **17.5 Контрольні запитання**

1 Записати рівняння, яке відображає залежність швидкості реакції від температури.

2 Чому не кожне зіткнення молекул реагуючих речовин призводить до хімічної взаємодії ?

3 Що відображає енергія активації ?

4 У яких формах може існувати надлишок енергії молекули ?

5 Навести та прокоментувати енергетичну діаграму реакції.

6 Навести рівняння, за яким можна обчислити відносну кількість активних молекул.

7 Сформулювати та пояснити правило Вант-Гоффа.

8 Чому каталізатор збільшує швидкість реакції ?

9 З яких частин складається установка для визначення константи швидкості реакції розкладу перекису водню ?

10 Чому необхідно під час досліду безперервно підтримувати однаковість рівнів рідини в бюретці та урівноважувальній склянці ?

## **18 РОБОТА 18**

### **АДСОРБЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ**

#### **АКТИВОВАНИМ ВУГІЛЛЯМ**

##### **Мета роботи**

1 Ознайомлення з основними поняттями адсорбції.

2 Визначення адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям.

### 18.1 Короткі теоретичні відомості

Сорбція – це поглинення газів, парів та розчинених речовин твердою речовиною або рідиною. Відрізняють три види сорбції: адсорбція – поглинення поверхнею твердої речовини або поглинення на поверхні розподілу рідина-газ; абсорбція – об'ємне поглинення рідиною або твердою речовиною, а також хемосорбція – поглинення, яке супроводжується хімічною взаємодією. Речовина, на поверхні якої поглинається газ або розчинена речовина, називається адсорбентом.

Адсорбція відбувається під впливом молекулярних сил поверхні адсорбенту та призводить до зменшення вільної енергії. Молекули речовини, що поглинається, наближуючись з об'єму газу або розчину до поверхні розподілу фаз, притягуються поверхнею адсорбенту. Поверхня адсорбенту вкривається тонким (адсорбційним) шаром молекул поглиненої речовини. Під час фізичної адсорбції молекули поглиненої речовини зберігають свою індивідуальність; під час хімічної адсорбції (хемосорбції) вони утворюють хімічну сполуку з адсорбентом. Адсорбцію виміряють кількістю грамів речовини, що адсорбована одним квадратним метром поверхні адсорбенту ( $\text{г/м}^2$ ) або одним грамом адсорбенту ( $\text{г/г}$ ). Адсорбцію газу звичайно відображають в мілілітрах на грам.

Адсорбція залежить від природи адсорбенту та речовини, що поглинається, поверхні адсорбенту, температури, тиску газу та концентрації розчиненої речовини.

Деякі види вугілля (деревне, кісткове) мають дуже розвинену поруваність і, як наслідок, дуже велику поверхню пор. Так, наприклад, 1 грам активованого вугілля має внутрішню поверхню пор  $400\text{...}900\text{м}^2$ .

Неполярні сорбенти, наприклад активоване вугілля, добре адсорбують неполярні гази (водень, метан та ін.) і погано – полярні гази (аміак, водяну пару). Вода – полярний сорбент, вона дуже добре поглинає полярні гази (хлороводень, аміак та ін.) і погано – неполярні гази (кисень, азот, водень).

Наприклад, 1 мілілітр води поглинає 470 мілілітрів хлороводню та 0,02 мілілітрів кисню.

За однакових умов (температура, парціальний тиск) краще адсорбуються ті гази, які легше конденсуються, а з розчинів краще адсорбуються речовини, розчинність яких менше. В ізотермічних умовах залежність адсорбції від тиску газу та концентрації розчиненої речовини графічно відображається кривою, яку звичайно називають ізотермою адсорбції.

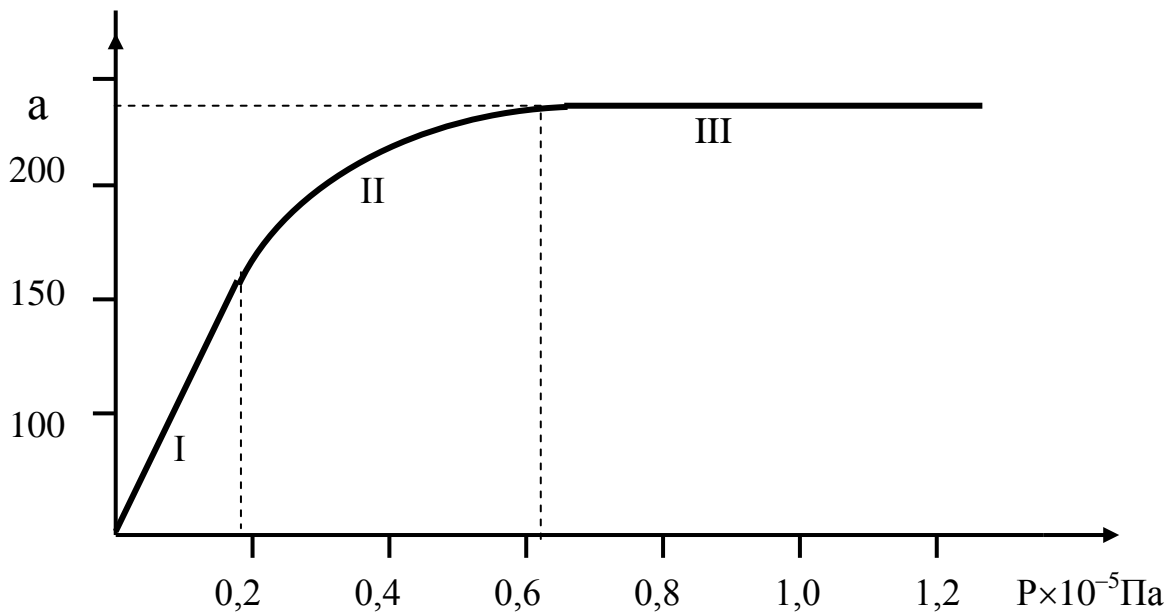


Рисунок 18.1 – Ізотерма адсорбції аміаку активованим вугіллям при температурі – 23,5°C

На рис. 18.1 наведено ізотерма адсорбції аміаку активованим вугіллям. Цю криву можна розподілити на три ділянки: в ділянці малих тисків кількість адсорбованого газу прямо пропорційна його тискові (ділянка I); в ділянці середніх тисків збільшення тиску газу призводить до збільшення кількості адсорбованого газу, але вже не в пропорційній кількості (ділянка II); в ділянці високих тисків крива асимптотично наближається до прямої, паралельної осі абсцис (ділянка III). Це відповідає поступовому насиченню поверхні адсорбенту. Коли поверхню адсорбенту насичено, подальше підвищення тиску або концентрації практично не впливає на кількість адсорбованої речовини.

Для математичного опису адсорбційної кривої ізотерми застосовують різні рівняння. Широко застосовують емпіричне рівняння Фрейндліха

$$a = K P^{\frac{1}{n}}, \quad (18.1)$$

де  $a$  – кількість адсорбованого газу;

$P$  – рівноважний тиск газу;

$K, n$  – сталі, що залежать від природи адсорбенту та природи газу за даної температури.

Це рівняння добре відповідає дослідним даним для ділянки середніх тисків (ділянка II).

Адсорбція оцтової кислоти активованим вугіллям звичайно відображається рівнянням

$$\frac{X}{m} = K C^{\frac{1}{n}}, \quad (18.2)$$

де  $X$  – кількість молей адсорбованої оцтової кислоти;

$m$  – маса активованого вугілля;

$C$  – молярність розчину оцтової кислоти.

Рівняння (18.2) звичайно застосовується в логарифмічних координатах, тому що після логарифмування воно має простий вигляд

$$\lg \frac{X}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C, \quad (18.3)$$

тобто є рівнянням прямої лінії, що відображає залежність  $\lg \frac{X}{m}$  від  $\lg C$ , і як будь-яка пряма потребує для своєї побудови лише дві точки (рис. 18.2)

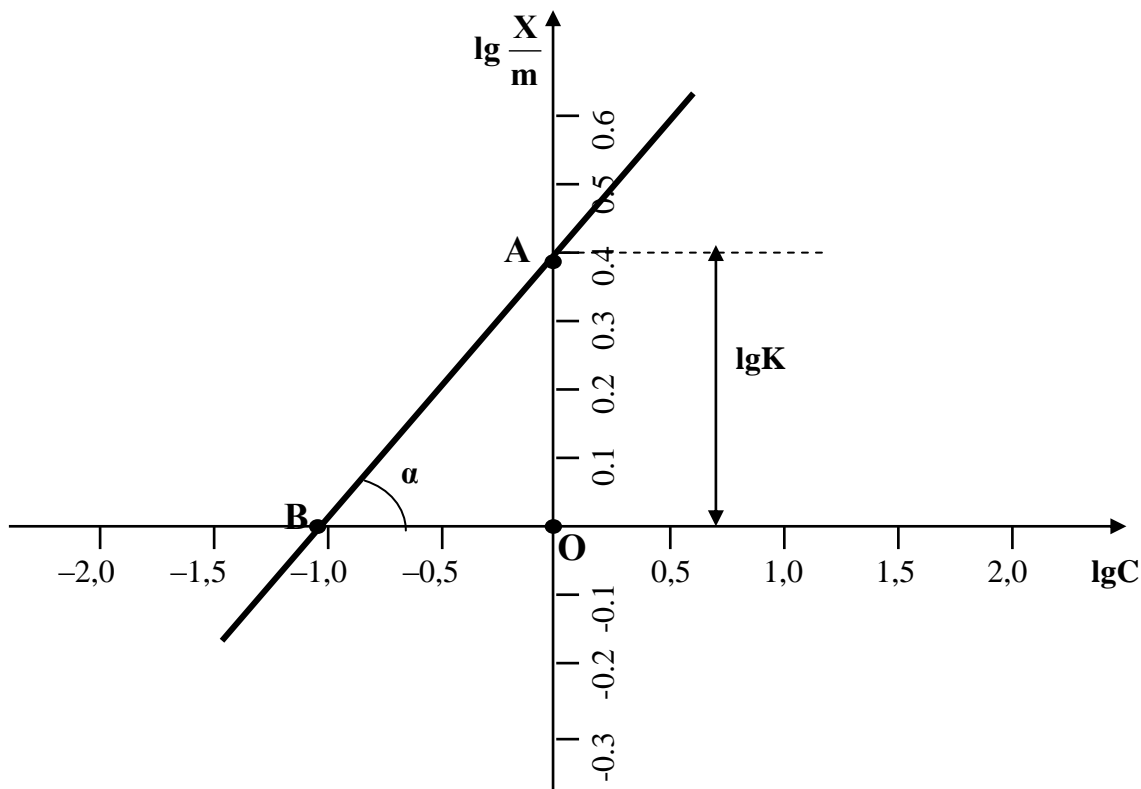


Рисунок 18.2 – Залежність  $\lg \frac{X}{m}$  від  $\lg C$

З рівняння (18.3) випливає, що при  $\lg C = 0$  логарифм сталої  $K$  дорівнює

$$\lg K = \lg \frac{X}{m}, \quad (18.4)$$

тобто стала  $K$  відображає адсорбцію (кількість оцтової кислоти, адсорбовану одиницею маси адсорбенту), якщо  $C = 1$  моль/л. З рис. 18.2 випливає, що для цього випадку  $\lg K = 0,40$ .

Розв'язавши рівняння (18.3) відносно  $n$ , одержимо:

$$n = \frac{\lg C}{\lg \frac{X}{m} - \lg K}. \quad (18.5)$$

Якщо  $\lg \frac{X}{m} = 0$ , то рівняння (18.5) набуває вигляду

$$n = -\frac{\lg C}{\lg K}. \quad (18.6)$$

Таким чином,  $n$  дорівнює котангенсу кута нахилу прямої до осі абсцис з протилежним знаком. З рисунка 18.2 бачимо, що

$$n = -\operatorname{ctg}\alpha = -\frac{OB}{OA} = -\frac{(-1,05)}{0,40} = 2,593 ;$$

$$\frac{1}{n} = -\operatorname{tg}\alpha = -\frac{OA}{OB} = -\frac{0,40}{(-1,05)} = 0,386 .$$

Якщо відомі значення сталих  $\lg K$  та  $1/n$ , можна записати рівняння ізотерми адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям в логарифмічній формі:

$$\lg \frac{X}{m} = 0,40 + 0,386 \lg C . \quad (18.7)$$

Останнє рівняння відображає залежність адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям при 298 К (25°C).

Базуючись на молекулярно-кінетичній теорії, можна вивести інше рівняння ізотерми адсорбції (рівняння Лангмюра):

$$a = K \frac{bP}{1 + bP} , \quad (18.8)$$

де  $a$  – адсорбція;

$P$  – рівноважний тиск газу;

$K$  та  $b$  – сталі, які залежать від природи адсорбенту, адсорбату та температури.

Це рівняння добре відображає особливості ізотерми адсорбції в ділянці малих тисків та в ділянці великих тисків, але не завжди добре передає залежність адсорбції від тиску на ділянці II ізотерми (при середніх тисках).

Якщо тиск невеликий, то добуток  $bP$  значно менше за одиницю, отже в знаменнику  $1 + bP \approx 1$ , і тоді рівняння Лангмюра набуває вигляду

$$a = K b P , \quad (18.9)$$

який відображає пряму пропорційність між кількістю адсорбованого

газу та його тиском, що відповідає дійсності в ділянці дуже малих тисків (I).

У ділянці високих тисків добуток  $bP$  стає, навпаки, значно більшим за одиницю, і тоді в знаменнику рівняння (18.8) можна приблизно вважати  $1+bP \approx bP$ . Отже рівняння Лангмюра набуде вигляду

$$a = K. \quad (18.10)$$

З цього рівняння витікає, що кількість адсорбованого газу не змінюється при підвищенні тиску, що дійсно відповідає адсорбційній ізотермі при досить великому тиску (ділянка III).

Адсорбція широко застосовується в промисловості для очищення газів або розчинів від небажаних домішок або забруднень. Прикладом може бути застосування активованого вугілля в протигазах.

У деяких випадках адсорбція застосовується для здобування (концентрування) речовини, яка знаходиться як домішок в газі або розчині.

Метали досить легко адсорбують всілякі гази і тому їх поверхня різко відрізняється своїми фізико-механічними властивостями від внутрішніх шарів. Адсорбція відіграє велику роль в металургії для збагачування металевих руд, а також в захисті металів від корозії (застосування інгібіторів корозії).

## 18.2 Проведення дослідів

У чотири пронумеровані мірні колби місткістю 100 мл за допомогою мірної піпетки місткістю 5 мл наливають такі об'єми 1н розчину оцтової кислоти: в першу колбу 10 мл, в другу – 5 мл, в третю – 2,5 мл, в четверту – 1,3 мл. У кожну колбу до позначки додають дистильовану воду, вміст колби ретельно збовтують. У кожній колбі визначають початкову концентрацію оцтової кислоти. Для цього піпеткою місткістю 25 мл відбирають розчин з кожної колби, переносять розчин в конічну колбу для титрування місткістю 100 мл, титрують 0,1н розчином NaOH в присутності фенолфталеїну



(2–3 краплини) до появи блідо-рожевого забарвлення. Концентрацію оцтової кислоти виражають в мілілітрах 0,1н розчину NaOH на 100 мл розчину оцтової кислоти. Одержані дані позначають як  $C_0$  і вносять до табл. 9.1.

У чотири пронумеровані сухі конічні колби місткістю 150 мл вносять точно по 2 г подрібненого активованого вугілля. Піпеткою місткістю 50 мл беруть по 50 мл розчину оцтової кислоти з кожної мірної колби і переносять до конічних колб з активованим вугіллям (суворо дотримуючись відповідної нумерації колб). Колби закривають пробками, збовтують, залишають стояти 40 хвилин, повторюючи збовтування кожні 10 хвилин. Після цього вміст кожної колби фільтрують через сухі фільтри в окремі колбочки, відкидаючи перші порції фільтрату. З кожного фільтрату відбирають піпеткою по 25 мл розчину в конічну колбу місткістю 150 мл та титрують 0,1н розчином NaOH в присутності фенолфталеїну до появи блідо-рожевого забарвлення. Одержані дані позначають як  $C_i$  і вносять до табл. 18.1.

Таблиця 9.1 – Адсорбція оцтової кислоти активованим вугіллям

Приблизна концентрація оцтової кислоти	Кількість 0,1 NaOH на 100 мл розчину оцтової кислоти			$\frac{X}{m}$	lg C	$\lg \frac{X}{m}$
	$C_0$	$C_i$	$X=C_0-C_i$			
0,1						
0,05						
0,025						
0,0125						

### 18.3 Обробка результатів

1 На міліметровому папері побудувати ізотерму адсорбції, відкладаючи на осі абсцис значення  $C_i$ , а на осі ординат – значення  $\frac{X}{m}$ , де  $X = C_0 - C_i$ ,

а  $m$  – маса активованого вугілля.

2 На міліметровому папері побудувати ізотерму адсорбції в логарифмічних координатах, викладаючи на осі абсцис  $\lg C_i$ , а на осі ординат –  $\lg \frac{X}{m}$ .

3 Визначити величину сталої  $K$ . Одержана пряма відсікає на осі ординат відрізок  $\lg \frac{X}{m}$ , який дорівнює  $\lg K$ .

4 Визначити величину сталої  $1/n$  за формулою

$$\frac{1}{n} = -\operatorname{tg}\alpha = -\frac{\lg K}{\lg C_1}, \quad (18.11)$$

де  $\lg C_1$  – відрізок, який відсічено прямою ізотерми на осі  $\lg C_i$ .

5 Скласти логарифмічне рівняння Фрейндліха для ізотерми адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям.

#### 18.4 Оформлення звіту

1 Коротко записати проведення досліду.

2 Накреслити табл. 18.1, заповнити її дослідними даними.

3 Побудувати ізотерму адсорбції в координатах  $C_i$  та  $\frac{X}{m}$  згідно з дослідними даними.

4 Побудувати ізотерму адсорбції в логарифмічних координатах.

5 Визначити сталі  $K$  та  $1/n$ .

6 Скласти логарифмічне рівняння Фрейндліха для ізотерми адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям.

#### 18.5 Контрольні запитання

1 Що називається сорбцією ?

2 Які види сорбції Вам відомі ? Наведіть назви кожного виду.

3 Що називається адсорбентом ?

- 4 Чим відрізняється фізична адсорбція від хімічної ?
- 5 У яких одиницях виміряють адсорбцію ?
- 6 Вказати фактори, від яких залежить адсорбція.
- 7 Чому активоване вугілля має велику адсорбційну здібність ?
- 8 Які гази добре адсорбуються водою, а які погано ?
- 9 Яка речовина краще адсорбується з розчину за іншими рівними умовами?
- 10 Що відображає крива ізотерми адсорбції ?
- 11 На які три ділянки поділяють ізотерму адсорбції ?
- 12 Яка ділянка ізотерми адсорбції відображається рівнянням Фрейндліха ?
- 13 Для чого ізотерму адсорбції будують в логарифмічних координатах?
- 14 Як на логарифмічному графіку знайти величини сталих  $K$  та  $1/n$ ?
- 15 За яких умов можна застосовувати рівняння Лангмюра ?
- 16 Вказати практичне застосування адсорбції.

## **19 Робота 19**

### **СПЕЦИФІЧНІ РЕАКЦІЇ ДЕЯКИХ ІОНІВ**

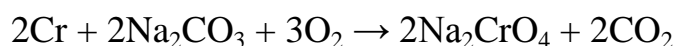
#### **Мета роботи**

- 1 Ознайомлення з типовими процедурами якісного аналізу.
- 2 Ознайомлення з характерними реакціями деяких катіонів та аніонів.

#### **19.1 Короткі теоретичні відомості**

Якісний аналіз має за мету виявлення складових частин (хімічних елементів або іонів), з яких складається речовина, що досліджується. Під час дослідження невідомої речовини якісний аналіз завжди передує кількісному аналізу. Для виявлення якогось елемента або іона майже завжди речовину переводять в розчинний стан. Якщо речовина не розчиняється в во-

ді, або розчиняється лише частково, її розчиняють в кислотах, сумішах кислот, лугах, сплавають з певними речовинами – плавнями (частіше всього з карбонатами натрію або калію, твердими лугами, іноді в присутності окисників). Наприклад, для виявлення металевого хрому в сплаві, зразок сплавають з карбонатом натрію, внаслідок чого при високій температурі утворюється добре розчинний у воді хромат натрію



Утворення хромату натрію легко виявляється за характерними реакціями і свідчить про наявність хрому в початковому зразку.

Як правило після розчинення елемент або іон, який бажано виявити, переводять в іншу сполуку, яка має певні аналітичні ознаки (випадення осаду, характерне забарвлення, виділення газу тощо). Хімічне перетворення, яке при цьому відбувається, зветься аналітичною реакцією, а речовина, яка викликає таке перетворення зветься аналітичним реактивом або реагентом. Аналітичні реакції виконують сухим або (частіше) мокрим шляхом. Дуже важливими характеристиками аналітичної реакції є чутливість та специфічність. Чутливість визначає мінімальну кількість (або мінімальну концентрацію), яку можна виявити за допомогою цієї реакції. Кількісно чутливість реакції визначається за допомогою двох показників: мінімум, який можна визначити та граничне розведення. Мінімумом, який можна визначити, зветься найменше маса речовини, яка може бути виявлена даним методом; цю величину звичайно вказують в мікрограмах ( $\gamma = 10^{-6}$  г). Чим меншим є величина мінімуму, який можна визначити, тим чутливішим є цей метод. Для застосування в якісному аналізі придатні реакції, які забезпечують мінімум не більше  $50\gamma$ . Граничне розведення відображує найменшу концентрацію іону або речовини, яка виявляється за допомогою даного методу (даної аналітичної реакції).

Специфічність аналітичної реакції характеризує можливість виявити певний компонент в присутності інших речовин. Реагенти, які дають аналі-

тичний ефект з кількома компонентами, зветься груповими реагентами; якщо даний реагент дає аналітичну реакцію лише з одним компонентом (частіше всього іоном), то такий реагент зветься окремим або специфічним реагентом. Кожна аналітична реакція виконується в певних суворо визначених межах умов – рН розчину, температура, концентрація). Як правило, якщо йдеться про аналіз вже розчиненого у воді зразка, то окремо визначають присутність катіонів та аніонів.

Аналітична класифікація катіонів базується на розчинності сульфідів, гідроксидів, солей та інших сполук металів. Метою даної роботи є ознайомлення з найважливішими специфічними реакціями деяких важливих для металургів катіонів та аніонів. Якісний аналіз може бути здійснений як систематичним, так і дробним методами. Дробний метод дає змогу виявити той чи інший іон в окремій порції досліджуваного розчину (який містить суміш багатьох іонів) за допомогою специфічних реакцій. Суть систематичного аналізу полягає в тому, що з суміші, яка аналізується, попередньо з допомогою групового реагенту відокремлюють не окремі іони, а їх групи. Групи іонів аналізують за допомогою специфічних реагентів. Систематичний аналіз застосовують частіше, ніж дробний, завдяки багатьом причинам, з яких найголовніша полягає в тому, що дуже мало існує цілком специфічних реакцій і тому присутність багатьох іонів одночасно заважає виявити кожний можливий іон окремо.

Аналітична класифікація аніонів заснована на їх відношенні до двох реагентів: нітрату срібла  $\text{AgNO}_3$  та хлориду барію  $\text{BaCl}_2$ . Аналіз аніонів відрізняється тим, що дію групових реагентів (нітрат срібла, хлорид барію) використовують не стільки для розподілення груп, стільки для відкриття аніонів.

## 19.2 Проведення досліду

Необхідні реактиви і лабораторне устаткування:

- 1 Апарат Кіппа.

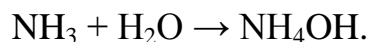
- 2 Штативи з пробірками.
- 3 Оксид свинцю (IV)  $\text{PbO}_2$ .
- 4 Сульфат заліза (II)  $\text{FeSO}_4$ , 0,5н розчин.
- 5 Хлорид заліза (III)  $\text{FeCl}_3$ , 0,5н розчин.
- 6 Сульфат марганцю  $\text{MnSO}_4$ , 0,5н розчин.
- 7 Сульфат нікелю  $\text{NiSO}_4$ , 0,5н розчин.
- 8 Сульфат цинку  $\text{ZnSO}_4$ , 0,5н розчин.
- 9 Сульфат хрому (III)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,5н розчин.
- 10 Сульфат міді  $\text{CuSO}_4$ , 0,5н розчин.
- 11 Сульфат алюмінію  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,5н розчин.
- 12 Сульфат кобальту  $\text{CoSO}_4$ , 0,5н розчин.
- 13 Сульфат кадмію  $\text{CdSO}_4$ , 0,5н розчин.
- 14 Сульфат натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5н розчин.
- 15 Нітрат свинцю  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 0,5н розчин.
- 16 Нітрат ртуті (II)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , 0,1н розчин.
- 17 Нітрат вісмуту (III)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 0,5н розчин.
- 18 Нітрат срібла  $\text{AgNO}_3$ , 0,5н розчин.
- 19 Нітрат натрію  $\text{NaNO}_3$ , 0,5н розчин.
- 20 Хлорид олова (II)  $\text{SnCl}_2$ , 0,5н розчин.
- 21 Хлорид амонію  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , кристалічний.
- 22 Хлорид амонію  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,5н розчин.
- 23 Хлорид барію  $\text{BaCl}_2$ , 0,5н розчин.
- 24 Хлорид натрію  $\text{NaCl}$ , 0,5н розчин.
- 25 Ацетат свинцю  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 0,5н розчин.
- 26 Хромат калію  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , 0,5н розчин.
- 27 Карбонат натрію  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,5н розчин.
- 28 Роданід амонію  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , 0,5н розчин.
- 29 Сірчана кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , концентрована
- 30 Сірчана кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2н розчин.

- 31 Соляна кислота HCl, 2н розчин.
- 32 Азотна кислота HNO<sub>3</sub>, концентрована.
- 33 Оцтова кислота CH<sub>3</sub>COOH, 2н розчин.
- 34 Гідроксид натрію NaOH, 2н розчин.
- 35 Гідроксид амонію NH<sub>4</sub>OH, 2н розчин.
- 36 Перекис водню H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3% розчин.
- 37 Фероцианід (III) калію K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], 0,5н розчин.
- 38 Фероцианід (II) калію K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], 0,5н розчин.
- 39 Ізоаміловий спирт C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH.
- 40 Диметилгліоксим, 1% аміачний розчин.
- 41 Червоний лакмусовий папірець.
- 42

### 19.2.1 Специфічні реакції деяких катіонів

#### 19.2.1.1 Виявлення іонів амонію NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Дія лугів. До 5...7 крапель розчину хлориду амонію NH<sub>4</sub>Cl додають 7...10 крапель розчину гідроксиду натрію NaOH, суміш обережно нагрівають майже до кипіння. До отвору пробірки, не торкаючись її країв, підносять зволожений червоний лакмусовий папірець, який при цьому синіє за рахунок утворення на його поверхні гідроксиду амонію NH<sub>4</sub>OH:



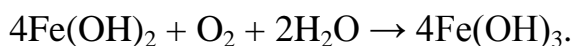
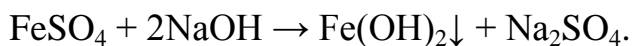
Наведена реакція дуже специфічна і дозволяє виявити іон амонію NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в присутності інших катіонів.

#### 19.2.1.2 Виявлення іонів двовалентного заліза Fe<sup>2+</sup>

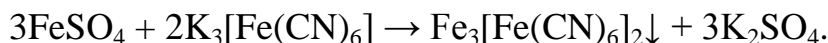
Іони двовалентного заліза Fe<sup>2+</sup> у водних розчинах мають світло-зелене забарвлення.

а) Дія лугів. До 0,5 мл розчину FeSO<sub>4</sub> додають кілька крапель 2н розчину NaOH. Утворюється зеленкуватий осад гідроксиду заліза Fe(OH)<sub>2</sub>,

який досить швидко окислюється киснем повітря до бурого  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  :



б) Дія фероціаніду (III) калію  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . До 0,5 мл розчину  $\text{FeSO}_4$  додають кілька крапель розчину фероціаніду (III) калію  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Утворюється синій осад турнбулевої сині:

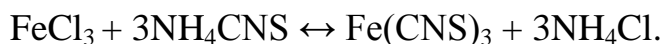


Ця реакція дозволяє виявити іони двовалентного заліза  $\text{Fe}^{2+}$  в присутності всіх катіонів при рН середовища рН = 8. Осад руйнується в лужному середовищі.

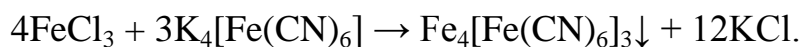
### 19.2.1.3 Виявлення іонів тривалентного заліза $\text{Fe}^{3+}$

Водні розчини іонів тривалентного заліза  $\text{Fe}^{3+}$  мають жовте або жовто-буре забарвлення.

а) Дія роданіду амонію  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . До 0,5 мл розчину  $\text{FeCl}_3$  додають кілька крапель розчину  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Спостерігають появу темно-червоного забарвлення, яке утворюється завдяки утворенню  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ :



б) Дія фероціаніду (II) калію  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . До 0,5 мл розчину  $\text{FeCl}_3$  додають кілька крапель розчину  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Утворюється темно-синій осад берлінської лазурі  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ :



Осад не розчиняється в кислотах, але руйнується в лужному середовищі.

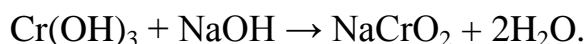
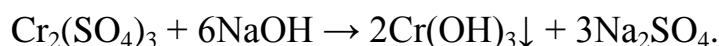
### 19.2.1.4 Виявлення іонів тривалентного хрому $\text{Cr}^{3+}$

Водні розчини іонів тривалентного хрому  $\text{Cr}^{3+}$  мають темно-зелене забарвлення.

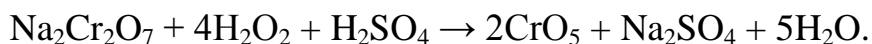
а) Окислення тривалентного хрому до хромату. У пробірку налива-



ють 1...1,5 мл розчину  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , додають 5...8 крапель розчину  $\text{NaOH}$  до повного розчинення зеленого осаду, який утворюється від першої краплі розчину лугу. Додають до утвореного яскраво-зеленого розчину хроміту  $\text{NaCrO}_2$  1...2 мл 3% розчину перекису водню  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Розчин збовтують та трохи підігрівають. Поява жовтого забарвлення вказує на повне окислення іонів  $\text{Cr}^{3+}$  до іонів хромату  $\text{CrO}_4^{2-}$  :



б) Окислення хромату до пероксиду хрому. До розчину, одержаного в попередньому досліді, додають кілька крапель концентрованої сірчаної кислоти до утворення кислого середовища. Пробірку охолоджують струменем води, приливають 5...7 крапель ізоамілового спирту і 2...3 краплі 3% розчину перекису водню  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Розчин збовтують і дають відстоятися півхвилини. Спостерігають яскраво-синє забарвлення верхнього спиртового шару внаслідок утворення пероксиду хрому  $\text{CrO}_5$ :

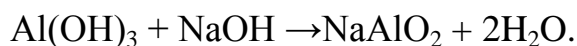
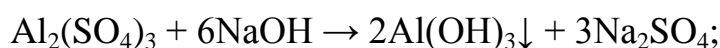


Ця реакція дозволяє виявити іони  $\text{Cr}^{3+}$  в присутності катіонів  $\text{Al}^{3+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$ .

#### 19.2.1.5 Виявлення іонів алюмінію $\text{Al}^{3+}$ .

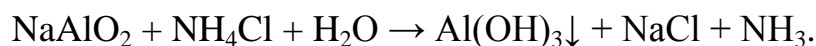
Водні розчини іонів алюмінію  $\text{Al}^{3+}$  безбарвні.

Дія хлориду амонію. До розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  додають кілька крапель розчину  $\text{NaOH}$  до розчинення осаду  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і утворення розчину алюмінату натрію  $\text{NaAlO}_2$ :



У пробірку з одержаним розчином додають 0,2...03 г кристалів хло-

риду амонію  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Суміш збовтують, а потім нагрівають. Спостерігають утворення білого осаду  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і виділення аміаку:

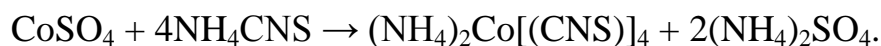


Цій реакції заважає присутність іонів  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Cr}^{3+}$ .

#### 19.2.1.6 Виявлення іонів кобальту $\text{Co}^{2+}$ .

Безводні солі кобальту синього кольору, кристалогідрати та розведені розчини рожеві.

Дія роданіду амонію. До 0,5 мл розчину солі кобальту ( $\text{CoSO}_4$  або  $\text{CoCl}_2$ ) додають такий же об'єм розчину роданіду амонію  $\text{NH}_4\text{CNS}$  і кілька крапель ізоамілового спирту. Суміш збовтують і дають відстоятися півхвилини. Спостерігають сине або зелене забарвлення верхнього спиртового шару внаслідок утворення комплексної сполуки  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}[(\text{CNS})_4]$ :



Цій реакції заважає присутність іонів  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### 19.2.1.7 Виявлення іонів марганцю $\text{Mn}^{2+}$ .

Водні розчини іонів марганцю забарвлені в слабкий рожевий колір.

Окислення іонів  $\text{Mn}^{2+}$  до іонів перманганату  $\text{MnO}_4^-$ . У суху та чисту пробірку насипають трохи оксиду свинцю (IV), наливають 1...2 мл концентрованої азотної кислоти. Суміш обережно підігривають, потім вносять скляною паличкою краплю розчину  $\text{MnSO}_4$ . Дають осаді осісти і спостерігають характерне малиново-червоне забарвлення, яке вказує на присутність іонів  $\text{MnO}_4^-$ :

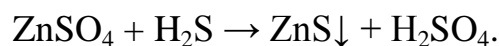


Ця реакція дозволяє виявити іони  $\text{Mn}^{2+}$  в присутності всіх катіонів, але аніони  $\text{Cl}^-$  заважають цій реакції.

#### 19.2.1.8 Виявлення іонів цинку $\text{Zn}^{2+}$ .

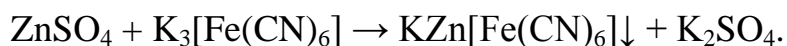
Водні розчини іонів  $\text{Zn}^{2+}$  безбарвні.

а) Дія сірководню. У пробірку наливають 0,5 мл розчину  $\text{ZnSO}_4$ , додають кілька крапель розчину оцтової кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$  протягом 1...2 хвилини пропускають через розчин сірководень з апарату Кіппа. Утворюється білий осад сульфїду цинку  $\text{ZnS}$ , який є розчинним в  $\text{HCl}$ :



З допомогою цієї реакції можна виявити іон  $\text{Zn}^{2+}$  лише за відсутності більшості інших катіонів, окрім катіонів лужних та лужноземельних металів.

Дія фероціанїду (III) калію  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . У пробірку наливають 0,5 мл розчину  $\text{ZnSO}_4$ , додають кілька крапель розчину сірчаної кислоти і 2...3 краплі розчину фероціанїду (III) калію  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Утворюється жовтий осад  $\text{KZn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , розчинний в  $\text{HCl}$  та  $\text{NH}_4\text{OH}$ :

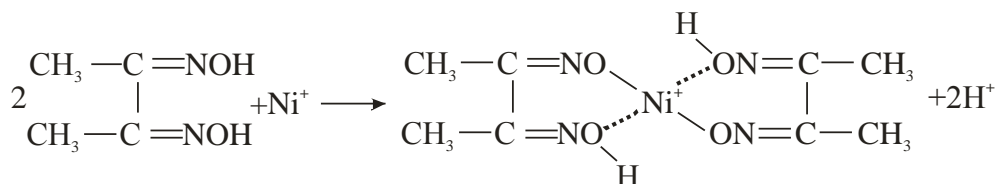


Реакції заважають іони  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .

### 19.2.1.9 Виявлення іонів нікелю $\text{Ni}^{2+}$ .

Водні розчини іонів  $\text{Ni}^{2+}$  мають зеленкувате забарвлення.

Дія реактиву Чугаєва. До 1 мл розчину  $\text{NiSO}_4$  додають 2...3 краплі розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  до лужної реакції і 4...5 крапель розчину диметилглюксиму. Спостерігають утворення характерного червоного осаду комплексної солі диметилглюксимату нікелю.



Реакції заважають іони  $\text{Fe}^{2+}$ .

### 19.2.1.10 Виявлення іонів двовалентної міді $\text{Cu}^{2+}$ .

Водні розчини іонів  $\text{Cu}^{2+}$  мають блакитне забарвлення.

а) Дія гідроксиду амонію  $\text{NH}_4\text{OH}$ . До розчину  $\text{CuSO}_4$  додають по краплях розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Спочатку утворюється блакитно-зеленкуватий осад основної солі міді:

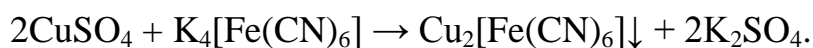


Продовжують додавати розчин гідроксиду амонію  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Осад розчиняється і з'являється інтенсивне синє забарвлення, яке зумовлене утворенням комплексної сполуки міді:



Ця реакція є дуже специфічною.

б) Дія фероціаніду (II) калію  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . До розчину  $\text{CuSO}_4$  додають по краплях розчин  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Спостерігають утворення червоно-бурого осаду  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , розчинного в надлишку  $\text{NH}_4\text{OH}$ :

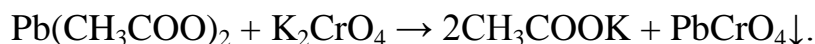


Реакції заважають багато іонів інших металів.

### 19.2.11 Виявлення іонів свинцю $\text{Pb}^{2+}$

Водні розчини іонів  $\text{Pb}^{2+}$  безбарвні.

Дія хромату калію  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . До 0,5 мл розчину ацетату свинцю додають 2...3 краплини розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Утворюється характерний жовтий осад хромату свинцю  $\text{PbCrO}_4$ , розчинний в лугах:

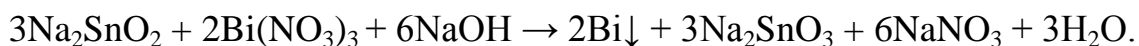
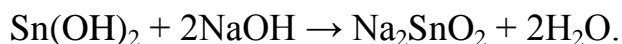
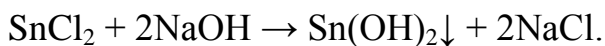


Реакції заважають іони  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ .

### 19.2.12 Виявлення іонів двовалентного олова $\text{Sn}^{2+}$

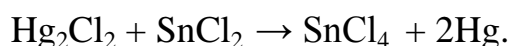
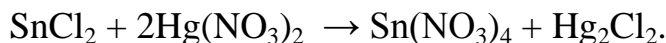
Водні розчини іонів  $\text{Sn}^{2+}$  безбарвні.

а) Окислення іонів  $\text{Sn}^{2+}$  нітратом вісмуту. До розчину станіту натрію  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ , який отримують взаємодією розчину  $\text{SnCl}_2$  з надлишком розчину  $\text{NaOH}$ , додають розчин нітрату вісмуту  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Спостерігають утворення чорного осаду вільного вісмуту:



Ця реакція дуже специфічна.

б) Дія нітрату ртуті (II)  $\text{Hg(NO}_3)_2$ . До 0,5 мл розчину  $\text{SnCl}_2$  додають кілька крапель розчину  $\text{Hg(NO}_3)_2$ . Утворюється білий осад каломелі  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , який поступово темнішає внаслідок утворення вільної ртуті:

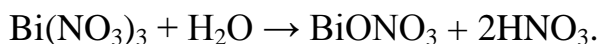


Реакції заважають іони  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ .

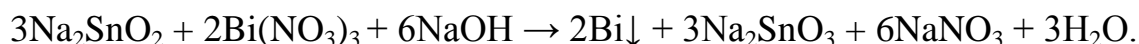
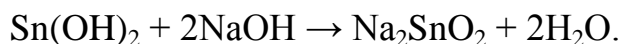
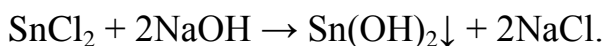
### 19.2.13 Виявлення іонів вісмуту $\text{Bi}^{3+}$ .

Водні розчини іонів  $\text{Bi}^{3+}$  безбарвні.

а) Дія води. У пробірку наливають 1...1,5 мл нітрату вісмуту  $\text{Bi(NO}_3)_3$  і сильно розбавляють водою (у 8...10 разів). Утворюється білий осад нітрату вісмутілу (якщо осад швидко не утворюється, додають 3...4 краплі розчину хлориду натрію  $\text{NaCl}$ ):



б) Дія станіту натрію. До розчину станіту натрію  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ , який отримують взаємодією розчину з надлишком розчину  $\text{NaOH}$ , додають розчин нітрату вісмуту  $\text{Bi(NO}_3)_3$ . Спостерігають утворення чорного осаду вільного вісмуту:

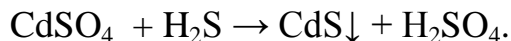


Ця реакція дуже специфічна.

### 19.2.14 Виявлення іонів кадмію $\text{Cd}^{2+}$

Водні розчини іонів  $\text{Cd}^{2+}$  безбарвні.

Дія сірководню. У пробірку наливають 1,5...2 мл розчину сульфату кадмію  $\text{CdSO}_4$ , пропускають сірководень  $\text{H}_2\text{S}$  з апарату Кіппа (працювати під тягою!). Спостерігають утворення жовтого осаду сульфату кадмію  $\text{CdS}$ :

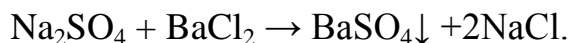


Реакції заважають катіони важких металів.

### 19.2.2 Специфічні реакції деяких аніонів

#### 19.2.2.1 Виявлення сульфат-іонів $\text{SO}_4^{2-}$

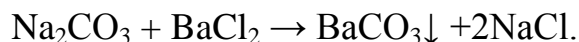
Дія хлориду барію. До 1 мл розчину сульфату натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  додають кілька крапель розчину хлориду барію. Утворюється білий осад  $\text{BaSO}_4$ , нерозчинний в кислотах:



Реакції заважають іони  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ .

#### 19.2.2.1 Виявлення карбонат-іонів $\text{CO}_3^{2-}$

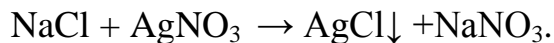
Дія хлориду барію. До 1 мл розчину карбонату натрію  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  додають кілька крапель розчину хлориду барію. Утворюється білий осад  $\text{BaCO}_3$ , розчинний в розведених кислотах (крім сірчаної кислоти). Розчинення цього осаду в кислотах супроводжується виділенням вуглекислого газу:



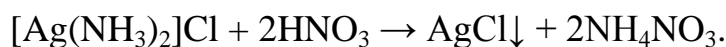
За допомогою цієї реакції іон  $\text{CO}_3^{2-}$  можна виявити в присутності аніонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  та інших.

#### 19.2.2 Виявлення хлорид-іонів $\text{Cl}^-$

Дія нітрату срібла. До 1 мл розчину хлориду натрію  $\text{NaCl}$  додають 2...3 краплі розчину нітрату срібла  $\text{AgNO}_3$ . Утворюється білий сирнистий осад  $\text{AgCl}$ , розчинний в  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



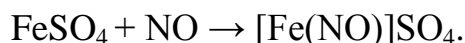
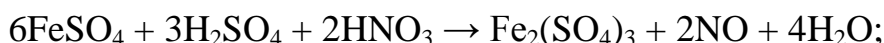
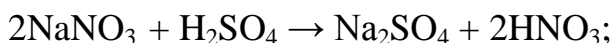
Підкислення цього розчину азотною кислотою руйнує комплексну сполуку і осад хлориду срібла знов утворюється:



За допомогою цієї реакції можна виявити іон  $\text{Cl}^-$  в присутності іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

### 19.2.2 Виявлення нітрат-іонів $\text{NO}_3^-$

Дія сульфату заліза (II). До розчину  $\text{FeSO}_4$  додають трохи розчину  $\text{NaNO}_3$ , потім обережно, крапля за краплею додають 3...5 крапель концентрованої сірчаної кислоти. На межі дотику між шарами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та розчином  $\text{FeSO}_4$  спостерігають утворення бурого кільця складу  $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ :



Ця реакція дозволяє виявити іони  $\text{NO}_3^-$  за умови відсутності сульфід-іонів  $\text{S}^{2-}$ .

## 19.3 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати проведення досліду.
- 2 Записати для кожного досліду аналітичні ефекти проведених реакцій

## 19.4 Контрольні запитання

Навести умови, аналітичні ефекти, обмеження для визначення певного іону, вказаного викладачем.

## 20 Робота 20

### ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЗАЛІЗА У ЗАЛІЗНОМУ ДРОТІ

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з ваговим аналізом.

2 Ознайомлення з ваговим методом визначення вмісту заліза в залізному дроті.

3 Виконання визначення вмісту заліза в залізному дроті.

### 20.1 Короткі теоретичні відомості

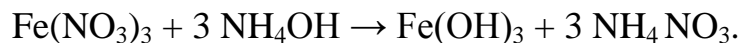
Ваговий (гравіметричний) аналіз засновано на визначенні кількості певного елемента в речовині, що досліджується, за вагою осаду продукту реакції. Знаючи кількість і хімічну формулу осаду, обчислюють процентний вміст даного елемента в речовині. Ваговий аналіз має порівняно велику точність, застосовується для визначення кремнію в сталях і чавунах, заліза в маловуглецевих сталях у тих випадках, коли потрібна велика точність визначення певного елемента в досліджуваному зразку. До недоліків цього методу аналізу слід віднести його довготривалість, велику кількість операцій, велику трудомісткість.

Залізо є основною складовою частиною чорних сплавів (ковкого заліза, сталі і чавуну). Ковке залізо містить менш ніж 0,2% вуглецю. З нього виготовляють листове залізо, дріт, цвяхи та ін. Для кількісного визначення заліза в залізному дроті частіше всього застосовують ваговий метод.

Наважку старанно очищеного від іржі дроту розчиняють у розведеної азотній кислоті:



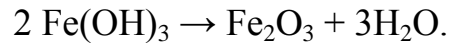
Іон тривалентного заліза осаджують у вигляді гідроксиду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  за допомогою гідроксиду амонію  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



Гідроксид амонію як осаджувач корисний тим, що його надлишок не викликає вторинних явищ (розчинення осаду, що утворився, або його небажану модифікацію) і легко видаляється в подальших аналітичних операціях. Осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  відокремлюють фільтруванням, промивають для видалення нелетких компонентів і прожарюють при температурі 900...1000°C.



Під час прожарювання гідроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  переходить у оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :



Ваговий аналіз складається з таких аналітичних операцій:

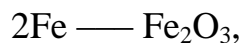
- взяття і розчинення наважки зразку, що досліджується;
- осадження певного елемента у вигляді важкорозчинної сполуки;
- фільтрування і промивання осаду;
- сушіння, прожарювання і зважування осаду.

Наважка – це певна кількість речовини, взятої для аналізу. Величина наважки залежить від процентного вмісту даного елемента в досліджуваній речовині. Чим більше вміст даного елемента, тим меншою є наважка.

Величина наважки звичайно визначають за кількістю прожареного осаду, отриманого після осадження даного елемента. Дослідним шляхом встановлено, що оптимальна вага прожареного кристалічного осаду не повинна перевищувати 0,5 г, а аморфного осаду – 0,2 ... 0,3 г.

Виходячи з цього, у більшості випадків легко розрахувати оптимальну величину наважки. Так, наприклад, при визначенні заліза в залізному дроті залізо осаджують у вигляді аморфного осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (осаджувана форма), після прожарювання якого утвориться речовина  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (вагова форма).

Якщо вважати, що залізний дріт складається майже повністю з заліза, то в такому випадку величину наважки можна визначити зі співвідношення:



2·55,85 г Fe утворюють (2·55,85 + 3·16) г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

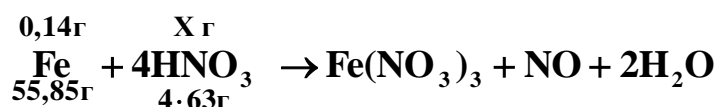
**a** г Fe утворюють 0,2 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Звідси величина наважки:

$$a = \frac{0,2 \cdot 2 \cdot 55,85}{159,7} = \frac{22,34}{159,7} = 0,14\text{г}.$$

Отже, беруть наважку залізного дроту у межах 0,13 ... 0,15 г і зважують на аналітичних вагах із точністю 0,0002 г.

Для розчинення наважки беруть такий розчинник, у якому наважку можна швидко і цілком розчинити. Багато металів добре розчиняються в кислотах, особливо в азотній кислоті. Так, наприклад, для розчинення залізного дроту використовують 2 н розчин азотної кислоти. Необхідну кількість азотної кислоти для розчинення 0,14 г залізного дроту розраховують згідно з рівнянням реакції:



55,85 г Fe потребують 4·63 г HNO<sub>3</sub>,

0,14 г Fe потребують **x** г HNO<sub>3</sub>.

Звідси кількість чистої азотної кислоти

$$x = \frac{0,14 \cdot 4 \cdot 63}{55,85} = 0,63\text{г}.$$

Об'єм 2н розчину азотної кислоти можна знайти з такого співвідношення:

у 1000 мл 2 н розчину HNO<sub>3</sub> — міститься 126 г HNO<sub>3</sub>,

у **y** мл 2 н розчину HNO<sub>3</sub> — міститься 0,63 г HNO<sub>3</sub>.

Звідси необхідний об'єм 2 н розчину HNO<sub>3</sub> для розчинення 0,14 г дроту:

$$y = \frac{1000 \cdot 0,63}{126} = 5 \text{ мл } 2\text{н HNO}_3.$$

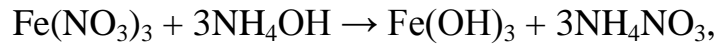
Для забезпечення повного розчинення наважки звичайно розчинника беруть у 2...3 рази більше розрахункової кількості, тобто 10...15 мл 2 н розчину HNO<sub>3</sub>.

Після розчинення наважки проводять осадження тривалентного заліза. Для цього беруть такий осаджувач, який з даним елементом утворить практично нерозчинну речовину. Осад повинен добре відфільтровуватися. Після прожарювання (або висушування) осад повинен суворо відповідати певній формулі і бути достатньо стійким, не змінювати свій склад у повітрі,

тобто не поглинати з повітря  $\text{CO}_2$  або водяну пару.

Таким вимогам для осадження іонів тривалентного заліза відповідає як осаджувач розчин аміаку (гідроксид амонію), який з іонами тривалентного заліза утворює осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Кількість гідроксиду амонію розраховують, виходячи з такого рівняння:



55,85 г Fe    потребують 3·35 г  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,

0,14 г Fe    потребують z г  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Звідси кількість осаджувача

$$z = \frac{0,14 \cdot 105}{55,85} = 0,26 \text{ г}.$$

Для осадження іонів тривалентного заліза беруть 10%-й розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$ , густина якого  $\rho = 0,958$  г/мл. З'ясуємо, який об'єм такого розчину містить 0,26 г  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Об'єм ста грамів 10%-го розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  становить

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{0,958} = 104,3 \text{ мл}.$$

У 104,3 мл 10%-го розчину міститься 10 г  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,

у V мл 10%-го розчину міститься 0,26 г  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Звідси об'єм 10%-го розчину, який містить 0,26 г  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,

$$V = \frac{104,3 \cdot 0,26}{10} = 2,74 \text{ мл } 10\text{-го розчину } \text{NH}_4\text{OH}.$$

Осаджувач беруть звичайно в 2...3 рази більше розрахункової кількості, тобто реально треба взяти 6...10 мл 10%-го розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Осадження кристалічного осаду слід здійснювати з достатньо розведених розчинів розведеним розчином осаджувача, додавати осаджувач треба досить повільно, невеличкими порціями при постійному перемішуванні розчину скляною паличкою.

При осадженні аморфних розчинів треба рахуватися із здатністю ба-

гатьох з них утворювати колоїдні розчини, що спричинило б проходження речовини через фільтр і часткову втрату її під час фільтрування. Щоб уникнути цього, необхідно додавати при осадженні слухний електроліт-коагулятор, здійснювати осадження з нагрітого розчину, із достатньо концентрованих розчинів, концентрованим розчином осаджувача, який у цьому випадку можна доливати швидко.

При осадженні поряд із потрібною сполукою в осад можуть захоплюватися також і різноманітні сторонні речовини, які самі по собі добре розчинні. Тому рекомендується осад старанно промити розведеним розчином осаджувача. Промивання аморфного осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  роблять невеличкими порціями 2%-го розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , присутність якого не викликає перехід осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  у колоїдний стан.

Фільтрування і промивання осадів є дуже відповідальними операціями, від ретельності виконання яких значною мірою залежить точність результатів аналізу.

Для фільтрування застосовують беззолні фільтри, які при згорянні лишають дуже мало золи. Вага золи, яка утворюється під час згорання фільтру, вказується на обкладинці пачки відповідних фільтрів.

Беззолні фільтри виготовляються різноманітної щільності. Так, для фільтрування аморфних осадів вживають найменш щільні фільтри. Пачка таких фільтрів оперезана для відмінності паперовою стрічкою чорного кольору. Для фільтрування більшості кристалічних осадів беруть фільтри середньої щільності (біла стрічка) і для фільтрування найбільш дрібнозернистих осадів вживають щільні фільтри (синя стрічка).

Фільтр вкладають у лійку з таким розрахунком, аби він не доходив до країв лійки на 5...15 мм. Щоб фільтр добре підходив до такої лійки, його потрібно скласти навпіл так, аби лінії згину були перпендикулярні одна одній. Фільтр повинен щільно прилягати до стінок сухої лійки.

Аби під час фільтрування якомога довше не забивати частинками

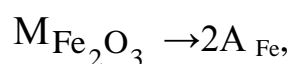
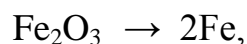
осаду пори фільтру, рідину попередньо декантують, тобто обережно зливають на фільтр, намагаючись не збаламучувати осад. Декантацію здійснюють, користуючись скляною паличкою.

Фільтрування осаду здійснюють звичайно спочатку декантацією і тільки під кінець (коли рідини над осадом майже не залишається) переносять осад на фільтр. Промивають осад кілька разів, додаючи промивний розчин вище краю осаду.

Лійку з промитим осадом накривають змоченим дистильованою водою листком фільтрованого паперу і поміщають на 20...30 хвилин у сушильну шафу, температура якої становить 90...105°C. Якщо перед прожарюванням осад не висушити повільно та ретельно, то за високої температури в муфельній печі різке кипіння води розпорошить частинки осаду за межі фільтрувального паперу, що призведе до часткової втрати маси осаду.

Фільтр з осадом перекладають у попередньо зважений на аналітичних вагах порцеляновий тигель, а потім тигель поміщають у муфель з температурою 900...1000°C, прожарюють протягом 15...20 хвилин, охолоджують у ексикаторі і зважують. Після цього знову 10...15 хвилин прожарюють і по охолодженні в ексикаторі зважують. Якщо результати другого зважування не відрізняються від першого зважування більш ніж на 0,0002 г, то прожарювання осаду вважається закінченим.

Розрахунки у ваговому аналізі складаються з таких стадій: спочатку визначають кількість елемента, який аналізується, в прожареному осаді, а потім вже вміст його в досліджуваній речовині (у відсотках). Наприклад, кількість заліза в осаді  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  знаходять із такого співвідношення:



$$m \rightarrow x.$$

Звідси кількість заліза

$$x = \frac{2A}{M} m = Fm, \quad (20.1)$$

де  $m$  – вага осаду  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\frac{2A}{M} = F$  – фактор перерахунку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на залізо.

Потім розраховують відсотковий вміст заліза в залізному дроті за формулою

$$\% \text{Fe} = \frac{100x}{a} = \frac{100Fm}{a}, \quad (20.2)$$

де  $a$  – наважка залізного дроту.

## 20.2 Проведення досліду

Необхідні реактиви і лабораторне устаткування:

- 1 Кислота азотна  $\text{HNO}_3$ , 2 н розчин.
- 2 Аміак водний  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 10% розчин.
- 3 Нітрат амонію  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 2% розчин із додаванням  $\text{NH}_4\text{OH}$  до запаху.
- 4 Хімічний стакан об'ємом 100...150 мл.
- 5 Конічна колба об'ємом 250 мл.
- 6 Вимірювальний циліндр об'ємом 100 мл
- 7 Вимірювальний циліндр об'ємом 25 мл
- 8 Металевий штатив з кільцем.
- 9 Лійка.
- 10 Тигельні щипці.
- 11 Тигель.
- 12 Ексикатор.
- 13 Муфель.
- 14 Паперовий фільтр .
- 15 Скляна паличка.

Виконують аналітичні операції в такій послідовності:

- 1 На аналітичних вагах зважують наважку дроту з точністю до 0,0002 г.

2 Наважку вміщують у хімічний стакан об'ємом 100...150 мл і під тягою розчиняють в 10...15 мл 2 н розчину  $\text{HNO}_3$  при слабкому нагріванні на електроплітці.

3 Після розчинення наважки припиняють нагрівання розчину (стакан знімають з електроплітки) і до розчину додають 50...60 мл гарячої дистильованої води.

4 До гарячого розчину при постійному розмішуванні вздовж скляної палички дрібними порціями додають 10% розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  до появи слабкої, але стійкої при перемішуванні каламуті  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Після цього додають 10 мл того ж 10% розчину аміаку для осадження іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у вигляді  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Розчин наприкінці цієї операції повинен мати слабкий запах аміаку.

5 Вміст стакану розбавляють приблизно до 100 мл гарячою дистильованою водою, перемішують рідину з осадком, дають їй відстоятися біля 5 хвилин.

6 Перевіряють повноту осадження обережним додаванням до розчину 2...3 крапель 10%-го розчину аміаку. Якщо розчин над осадом залишається прозорим, вважають осадження повним, в протилежному випадку додають ще 2...3 мл осаджувача і повторюють пункти 5 та 6.

7 Фільтр «Чорна стрічка» складають навпіл, а потім ще раз навпіл так, щоб лінії згину були перпендикулярні одна одній. Відгинають одну четвертину фільтру, вміщують фільтр в суху лійку і, загинаючи або відгинаючи малу частину фільтру, домагаються ідеального прилягання фільтру до лійки. Фільтр змочують дистильованою водою і чистим пальцем обережно притискають до лійки. Лійку з фільтром розміщують в кільці штативу, підставивши під неї чистий стакан так, щоб кінець трубки лійки торкався стінки стакана.

8 Аби під час фільтрування якомога довше не забивати частками осаду пори фільтру, рідину над осадом попередньо декантують, тобто обереж-

но зливають на фільтр, намагаючись не збаламучувати осад. Для цього зливання рідини на фільтр роблять по скляній паличці, тримаючи її майже вертикально. Нижній кінець палички слід тримати при цьому приблизно на середині фільтра, близько до тієї частини його поверхні, де він складається з трьох прошарків паперу, але не торкаючись останнього. Слід наповнити фільтр рідиною на  $\approx 5$  мм нижче його верхнього краю. Фільтрування продовжують доти, поки ще можна зливати рідину з осаду.

9 До осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  додають 20...25 мл 2% розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і добре перемішують. Декантують рідину на фільтр, а потім ще раз промивають осад 20 – 25 мл 2% розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і переносять рідину з осадом на фільтр. Частинок осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , що пристали до стінок стакана і скляної палички, після повного стікання фільтрату знімають за допомогою шматочка фільтра і поміщають його на фільтр.

10 Осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  на фільтрі промивають невеличкими порціями 2% розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (по 3...5 мл). Останні 3...4 рази осад промивають чистою дистильованою гарячою водою.

11 Після повного стікання промивної води кінці фільтра притискають усередину лійки і переносять у попередньо зважений тигель. Тигель з осадом поміщають на 20 – 30 хвилин у сушильну шафу або в слабо нагрітий (температура  $90^\circ\text{C}$ ) муфель для просушування.

12 Після просушування тигель з сухим осадом переносять у муфель так, щоб відбувалося тільки тління фільтра без полум'я (температура у муфелі  $400\text{...}500^\circ\text{C}$ ). Коли фільтр обвуглиться і перестане диміти, тигель поміщають у розпечену частину муфеля і прожарюють осад протягом 20 ... 30 хвилин при температурі  $900\text{...}1000^\circ\text{C}$ .

13 Тигель з осадом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  переносять у ексікатор і охолоджують до кімнатної температури.

14 Охолоджений тигель з осадом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  зважують на аналітичних вагах.



15 Тигель з осадом знову поміщають у муфель, прожарюють 10...15 хвилин при температурі 900...1000°C і після охолодження зважують. Прожарювання осаду вважається закінченим, якщо маса тигля з осадом відрізняється від попереднього зважування на 0,0002 – 0,0004 г. Всі чисельні результати аналізу вносять до таблиці 20.1

Таблиця 20.1 – Результати визначення вмісту заліза у залізному дроті

Показник, його позначення	Одиниці вимірювання	Чисельне значення
Наважка дроту, а	г	
Маса тигля з осадом після першого прожарювання, $m_{2,1}$	г	
Маса тигля з осадом після другого прожарювання, $m_{2,1}$	г	
Маса пустого тигля після першого прожарювання, $m_{1,1}$	г	
Маса пустого тигля після другого прожарювання, $m_{1,2}$	г	
Маса прожареного осаду $Fe_2O_3$ , $m = m_2 - m_1$	г	
Маса заліза в наважці, х	г	
Вміст заліза у залізному дроті, %Fe	%	

### 20.3 Порядок оформлення звіту

- 1 Коротко записати виконання досліду.
- 2 Заповнити таблицю 20.1 даними досліду.
- 3 Обчислити масу заліза в наважці за формулою 20.1.
- 4 Обчислити вміст заліза у залізному дроті за формулою 20.2

### 20.4 Контрольні питання

- 1 У чому полягає принцип вагового (гравіметричного) аналізу?
- 2 Які переваги має ваговий (гравіметричний) метод аналізу?
- 3 Які недоліки має ваговий (гравіметричний) метод аналізу?

- 4 Назвіть послідовно операції, які виконуються у ваговому аналізі.
- 5 Як відбувається розчинення наважки залізного дроту?
- 6 Як розрахувати величину наважки зразку для вагового аналізу?
- 7 Як різниться величина наважки в залежності від типу осаду?
- 8 На яких хімічних процесах ґрунтується визначення заліза в сталі?
- 9 Як розрахувати кількість розчинника та кількість осаджувача у ваговому аналізі?
- 10 Яким вимогам повинен відповідати осаджувач?
- 11 Яким вимогам повинна відповідати осаджувана форма?
- 12 Що таке осаджувана форма?
- 13 Що таке вагова форма?
- 14 Яким вимогам повинна відповідати вагова форма?
- 15 В яких умовах треба осаджувати кристалічний осад?
- 16 В яких умовах треба осаджувати аморфний осад?
- 17 Чому осад гідроксиду заліза треба декантувати?
- 18 Чому осад треба ретельно промивати?
- 19 Навіщо осад перед прожарюванням треба ретельно висушити?
- 20 Яким чином розраховують вміст елемента, що досліджується, в початковому зразку?

## **21 Робота 21**

### **ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КАРБОНАТУ І БІКАРБОНАТУ НАТРІЮ ПРИ ЇХНІЙ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ**

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з об'ємним аналізом.
- 2 Ознайомлення з об'ємним методом визначення вмісту карбонату і бікарбонату натрію.
- 3 Виконання визначення вмісту карбонату і бікарбонату натрію при їхній сумісній присутності.

## 21.1 Короткі теоретичні відомості

Об'ємний аналіз полягає в тому, що вимірюють об'єм розчину реактиву, що пішов на реакцію з певною кількістю речовини, що аналізується.

Концентрацію реактиву звичайно виражають титром, який вказує число грамів розчиненої речовини, що міститься в 1 мл розчину. Наприклад, вираз “титр  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дорівнює 0,0049 г/мл” означає, що кожний мілілітр розчину сірчаної кислоти містить 0,0049 грама сірчаної кислоти. Розчин, титр якого відомий, зветься титрованим.

Титрований розчин наливають у бюретку і потрохи додають до розчину досліджуваної речовини доти, поки не буде встановлено, що витрачена кількість реактиву еквівалентна кількості речовини, яка аналізується. Ця операція зветься титруванням. Під час титрування додають таку кількість реактиву, яка еквівалентна кількості досліджуваної речовини відповідно рівнянню реакції. На цій еквівалентності засноване обчислення результатів аналізу. Отже, під час титрування необхідно достатньо точно встановити момент еквівалентності (тобто зафіксувати еквівалентну точку титрування). Фіксування еквівалентної точки титрування роблять за зміною забарвлення розчину. Наприклад, якщо до безбарвного розчину  $\text{FeSO}_4$  додавати по краплях розчин  $\text{KMnO}_4$  забарвлення останнього майже миттєво зникає внаслідок відновлення забарвлених іонів перманганату до безбарвних іонів двовалентного марганцю  $\text{Mn}^{2+}$ . Але як тільки всі іони  $\text{Fe}^{2+}$  будуть окислені, одна надлишкова крапля розчину  $\text{KMnO}_4$  забарвить весь розчин у блідо-малиновий колір. Поява цього забарвлення вказує на досягнення еквівалентної точки титрування.

У більшості випадків титрування не супроводжується зміною забарвлення розчину. Тому для фіксування еквівалентної точки додають до початкового розчину (розчину, який аналізується) спеціальну речовину (індикатор), яка поблизу еквівалентної точки змінює своє забарвлення. Так, напри-

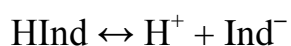
клад, під час нейтралізації соляної кислоти HCl їдким натром NaOH своє забарвлення змінює лакмус, який у кислому середовищі має червоний колір, у лужному – синій, а в нейтральному середовищі – фіолетовий. Отже, при титруванні (нейтралізації) соляної кислоти лугом точку титрування фіксують за появою фіолетового забарвлення. Як індикатори для кислотно-лужного титрування застосовують лакмус, метилоранж, метилрот, фенолфталеїн та ін.

У таблиці 21.1 зазначені забарвлення цих індикаторів у кислому і лужному середовищі.

Таблиця 21.1 – Забарвлення деяких індикаторів

Індикатор	Забарвлення	
	Кисле середовище	Лужне середовище
Метилоранж	Рожеве	Жовте
Метилрот	Червоне	Жовте
Лакмус	Рожеве	Сине
Фенолфталеїн	Безбарвне	Малинове

Індикатори являють собою слабкі органічні кислоти або слабкі основи, у яких недисоційовані молекули мають інше забарвлення, ніж утворені ними іони. Наприклад, фенолфталеїн, молекули якого безбарвні, а аніони малинового кольору. Позначимо молекулу фенолфталеїну через HInd, а її аніон – через Ind<sup>-</sup>. Тоді дисоціацію фенолфталеїну можна відобразити рівнянням



безбарвний ↔ малиновий

У нейтральному і кислому розчині фенолфталеїн знаходиться у вигляді молекул, рівновага сильно зсунута в бік утворення молекул і тому в нейтральних і кислих розчинах фенолфталеїн безбарвний. При додаванні до нейтрального або до кислого розчину лугу (наприклад NaOH) до лужної

реакції іони  $\text{OH}^-$  будуть зв'язувати іон  $\text{H}^+$  фенолфталеїну з утворенням недисоційованих молекул води  $\text{H}_2\text{O}$ . У результаті цього рівновага дисоціації індикатора зсунеться вправо, тобто в бік накопичення в розчині кольорових аніонів, і розчин набуває малинового забарвлення.

Зміна забарвлення індикатора відбувається у визначеному інтервалі рН розчину (табл. 21.2). Так, наприклад, фенолфталеїн набуває забарвлення в інтервалі рН від 8 до 10. Цей індикатор при рН = 8 безбарвний, при рН = 10 має яскраво-малинове забарвлення, усередині ж зазначеного інтервалу спостерігається поступовий перехід його забарвлення з безбарвного до яскраво-малинового.

Таблиця 21.2 – Інтервал значень рН, усередині якого відбувається зміна забарвлення індикатора (інтервал переходу)

Індикатор	Інтервал переходу забарвлення
Метилоранж	Від рН 3,1 до рН 4,4
Метилрот	Від рН 4,4 до рН 6,2
Лакмус	Від рН 5,0 до рН 8,0
Фенолфталеїн	Від рН 8,0 до рН 10,0

В об'ємному аналізі застосовуються реакції нейтралізації, окислювально-відновні, реакції осадження і реакції комплексоутворення. Відповідно до цього методи об'ємного аналізу підрозділяються на методи нейтралізації, методи окислення-відновлення, методи осадження і методи комплексоутворення.

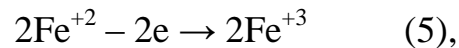
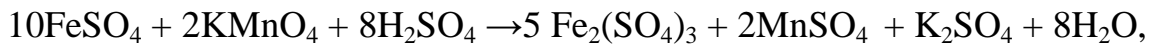
В основі методу нейтралізації лежить реакція нейтралізації



Цим методом можна, маючи титрований розчин якої-небудь кислоти, робити кількісне визначення чисельних лугів і, навпаки, маючи титрований розчин лугу, кількісно визначати чисельні кислоти.

Метод окислення-відновлення заснований на окислювально-

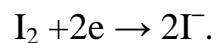
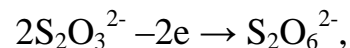
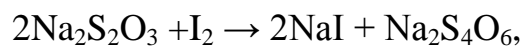
відновлювальній реакції. Наприклад, для визначення кількості двовалентного заліза використовується титрований розчин перманганату калію:



Титрування досліджуваного розчину, який містить іони двовалентного заліза, проводять перманганатом калію до появи слабо-рожевого забарвлення.

Титрований розчин перманганату калію широко застосовується для визначення вмісту таких відновників, як  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  та ін.

У деяких випадках як окислювач застосовується титрований розчин йоду. Наприклад, для визначення тіосульфату:



Як індикатор використовують крохмаль. Крохмаль із йодом утворює складні сполуки синього кольору, тому титрування йодом ведуть в присутності крохмалю до появи дуже слабо-синього забарвлення розчину.

Об'ємний аналізі вимагає:

- точного виміру об'ємів розчинів, що реагують;
- наявності робочого титрованого розчину, яким провадиться титрування і концентрація якого точно відома;
- наявності придатного індикатора.

Для точного виміру об'ємів вживають частіше всього бюретки ємністю 50, 25 або 5 мл, піпетки ємністю 50, 25, 20, 10 і 5 мл, мірні колби ємністю 1000, 500, 250, 200, 100 і 50 мл.

Концентрацію титрованих розчинів виражають одиницями нормальності або через титр.

Нормальність (нормальна концентрація) розчину вказує, яка кількість

еквівалентів розчиненої речовини міститься в 1 літрі розчину. Еквівалентом зветься така кількість речовини, яка з'єднується з одним молем атомів водню або заміщає таку ж кількість атомів водню. Маса еквіваленту в грамах зветься еквівалентною масою речовини.

Еквівалентну масу елемента можна обчислити за рівнянням

$$E = \frac{A}{n}, \quad (21.1)$$

де:  $E$  – еквівалентна маса елемента;

$A$  – атомна маса елемента;

$n$  – зміна валентності елемента в даній реакції.

Еквівалентна маса кислоти

$$E_k = \frac{M}{n}, \quad (21.2)$$

де:  $E_k$  – еквівалентна маса кислоти;

$M$  – мольна маса кислоти;

$n$  – кількість атомів водню в молекулі кислоти, заміщених металом.

Еквівалентна маса солі:

$$E_c = \frac{M}{n}, \quad (21.3)$$

де:  $E_c$  – еквівалентна маса солі;

$M$  – мольна маса солі;

$n$  – загальна кількість валентностей іонів металів, що входять до складу солі.

Наприклад, еквівалентна маса  $\text{NaHCO}_3$

$$E_{\text{NaHCO}_3} = \frac{84}{1} = 84 \text{ г/моль};$$

еквівалентна маса  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль}.$$

Знаючи нормальність (нормальну концентрацію) розчину, можна визначити титр розчину за робочою (розчиненою) речовиною:

$$T = \frac{C_H \cdot E}{1000}, \quad (21.4)$$

де:  $T$  – титр розчину;

$C_H$  – нормальність розчину

$E$  – еквівалентна маса розчиненої речовини.

У об'ємному аналізі широко використовується таке співвідношення

$$C_{H1} V_1 = C_{H2} V_2, \quad (21.5)$$

тобто добуток об'єму титрованого розчину на його нормальність дорівнює добуткові об'єму досліджуваного розчину на його нормальність.

Знаючи об'єм і нормальність титрованого розчину, який витрачено на титрування відомого об'єму досліджуваного розчину, можна обчислити нормальність досліджуваного розчину за рівнянням:

$$C_{Hx} V_x = C_{Hr} V_r, \quad (21.6)$$

де  $C_{Hr}$  – нормальність титрованого розчину;

$C_{Hx}$  – нормальність досліджуваного розчину;

$V_r$  – об'єм титрованого розчину, що пішов на титрування розчину досліджуваної речовини;

$V_x$  – об'єм розчину досліджуваної речовини, взятий для на титрування.

Звідси нормальність розчину досліджуваної речовини:

$$C_{Hx} = \frac{C_{Hr} V_r}{V_x}. \quad (21.7)$$

Знаючи нормальність, можна обчислити титр досліджуваного розчину:

$$T_x = \frac{C_{Hx} E_x}{1000}, \quad (21.8)$$

де:  $T_x$  – титр досліджуваного розчину;

$C_{Hx}$  – нормальність досліджуваного розчину;

$E_x$  – еквівалентна маса досліджуваної речовини;

Маса досліджуваної речовини дорівнює добуткові титру розчину на



об'єм розчину досліджуваної речовини:

$$m_x = T_x V. \quad (21.9)$$

Звідси процентний вміст досліджуваної речовини в дослідному матеріалі:

$$\%m = \frac{100 m_x}{a} = \frac{100 T_x V}{a}, \quad (21.10)$$

де : %m – процентний вміст досліджуваної речовини в дослідному матеріалі;

$m_x$  – маса досліджуваної речовини;

$T_x$  – титр досліджуваного розчину;

$V$  – об'єм розчину досліджуваної речовини

$a$  – наважка досліджуваної речовини.

Об'ємний аналіз складається загалом з таких операцій: взяття наважки, її розчинення, доведення об'єму розчину до певного відомого значення, титрування. Тому цей метод досить швидкий, але має порівняно невелику точність, широко застосовується для визначення хімічного складу чорних та кольорових металів, а також різноманітних інших матеріалів, наприклад, для визначення вмісту карбонату і бікарбонату натрію при їхній сумісній присутності.

Кристалічна сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  і безводна сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  під дією води і вуглекислого газу частково реагують з утворенням бікарбонату натрію  $\text{NaHCO}_3$ :



Бікарбонат натрію, або питна сода,  $\text{NaHCO}_3$  на повітрі частково розкладається з виділенням вуглекислого газу:



Питна сода містить до 4,5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Тому в лабораторіях досить часто доводиться визначати хімічний склад безводної соди  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і питної соди  $\text{NaHCO}_3$  при їхній сумісній присутності.

Визначення карбонату і бікарбонату натрію при їхній сумісній присутності засновано на титруванні соляною кислотою спочатку карбонату на-

трію (в присутності фенолфталеїну):

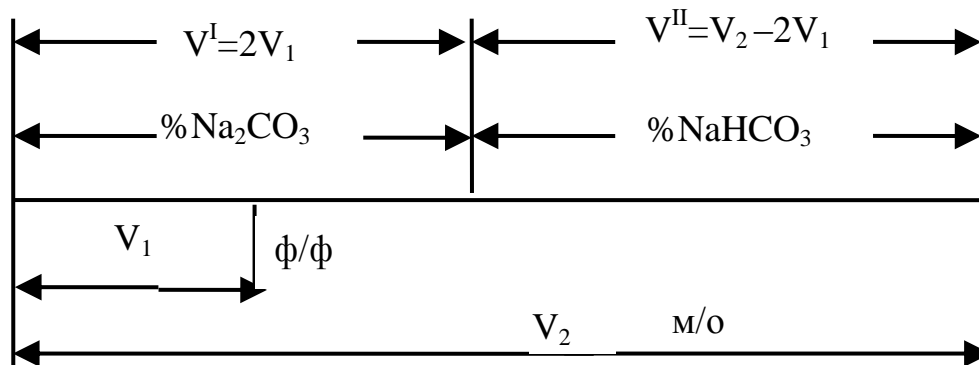


а потім бікарбонату, який утворився з  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а також бікарбонату, який знаходився раніше в суміші (в присутності метилоранжу):



Після завершення реакції (а) рН розчину дорівнюватиме 8,31 (у цей момент розчин буде містити тільки  $\text{NaHCO}_3$ ), фенолфталеїн набуває блідо-рожевого забарвлення. Кількість мілілітрів соляної кислоти, яка пішла на титрування розчину суміші карбонату і бікарбонату з фенолфталеїном, еквівалентна половинній кількості карбонату натрію.

Після закінчення другої реакції (б) бікарбонат перетворюється в  $\text{NaCl}$  і рН розчину дорівнюватиме 3,85, на що вказує зміна забарвлення метилоранжу з жовтого на рожеве. Об'єм соляної кислоти, яка пішла на титрування бікарбонату натрію, еквівалентний другій половині кількості карбонату і кількості бікарбонату, що знаходилась раніше в суміші.



$\% \text{Na}_2\text{CO}_3$  – процентний вміст карбонату натрію в суміші;

$\% \text{NaHCO}_3$  – процентний вміст бікарбонату натрію в суміші;

$V_1$  – об'єм  $\text{HCl}$ , що пішов на титрування першої половини карбонату;

$V_2$  – об'єм  $\text{HCl}$ , що пішов на титрування суміші карбонату і бікарбонату

**Рисунок 21.1 – Титрування соляною кислотою суміші карбонату і бікарбонату**

З приведенного рисунка видно, що на титрування карбонату натрію пішло соляної кислоти  $V^I = 2V_1$  мілілітрів, а на титрування бікарбонату натрію, який знаходився в початковій пробі, пішло соляної кислоти  $V^{II} = V_2 -$

$2V_1$  мілілітрів.

Головний недолік цього аналізу полягає в трудності точного визначення першої еквівалентної точки титрування, тобто кінцевої точки титрування в присутності фенолфталеїну. Кращі результати одержують титруванням з «свідком». У якості «свідка» застосовують свіжоприготований розчин чистого бікарбонату натрію.

## 21.2 Проведення досліду

Необхідні реактиви і лабораторне устаткування:

1 Кислота соляна HCl, 0,1 н розчин (робочий розчин HCl). Для приготування 5 л 0,1 н розчину соляної кислоти відміряють мірним циліндром 40 мл 37%-ної HCl, переносять у посудину ємністю 5..7 л, додають приблизно 5 л дистильованої води і добре перемішують. Нормальність робочого розчину соляної кислоти встановлюють за бурою  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ .

2 Дистильована вода, позбавлена вуглекислого газу. 10 л дистильованої води кип'ятять протягом 10...15 хвилин і охолоджують до кімнатної температури.

3 Суміш карбонату і бікарбонату натрію ( $\approx 50\% \text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\approx 50\% \text{NaHCO}_3$ ). Суміш зберігають у склянці з притертою пробкою.

4 Розчин фенолфталеїну (0,1 г фенолфталеїну розчиняють у 10 мл 70%-го спирту).

5 Розчин метилоранжу (0,5 г індикатора розчиняють у 100 мл води).

6 Розчин хімічно чистого бікарбонату натрію  $\text{NaHCO}_3$ . 20...30 г  $\text{NaHCO}_3$  розчиняють у 1 л дистильованої води, позбавленої вуглекислого газу. Розчин зберігають у склянці з притертою пробкою.

7 Мірна колба ємністю 250 мл.

8 Бюкс.

9 Бюретка ємністю 50 мл.

10 Піпетка ємністю 25 мл.

11 Конічна колба ємністю 250 мл.

12 Промивалка.

13 Мірний циліндр ємністю 50 мл.

Виконують аналітичні операції в такій послідовності:

1 На аналітичних вагах зважують 1 г суміші карбонату і бікарбонату натрію.

2 Наважку суміші переносять у мірну колбу ємністю 250 мл і розчиняють у 80...100 мл дистильованої води, позбавленої вуглекислого газу, а потім додають дистильованої води до мітки колби. Розчин добре перемішують.

3 Бюретку промивають дистильованою водою, а потім робочим розчином соляної кислоти HCl. Бюретку заповнюють робочим розчином HCl до нуля (відтягнутий кінчик бюретки повинен бути ретельно заповнений розчином).

4 Беруть мірним циліндром 25 мл свіжоприготованого розчину  $\text{NaHCO}_3$  і переносять у конічну колбу ємністю 250 мл, додають до нього 2...3 краплі фенолфталеїну. Приготований «свідок» поміщають поруч із бюреткою.

5 Беруть піпеткою 25 мл приготованого розчину суміші карбонату і бікарбонату і переносять в іншу конічну колбу ємністю 250 мл, додають до нього 2...3 краплі фенолфталеїну.

6 Приготований розчин титрують соляною кислотою доти, поки забарвлення розчину не стане цілком однаковим з забарвленням «свідка». Відзначають об'єм розчину HCl  $V_1$ , що пішов на титрування  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

7 Потім у цей розчин додають 1...2 краплі метилоранжу (розчин набуває жовтого забарвлення) і продовжують титрування соляною кислотою до переходу жовтого забарвлення в слабо-рожеве. Відзначають об'єм роз-

чину HCl  $V_2$ , що пішов на титрування суміші  $\text{NaHCO}_3$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

8 Титрування розчину суміші карбонату і бікарбонату натрію повторюють 2...3 рази. Результати титрування заносять у табл. 21.3

Таблиця 21.3 – Об'єм розчину соляної кислоти, що пішов на титрування суміші карбонату і бікарбонату натрію (у мілілітрах)

№ п/п	Об'єм HCl, що пішов на титрування з ф/ф $V_1$ , мл	Об'єм HCl, що пішов на титрування з м/о $V_2$ , мл	Об'єм HCl, що пішов на титрування $\text{Na}_2\text{CO}_3$ $V_{\text{HCl}}^I = 2 V_1$	Об'єм HCl, що пішов на титрування $\text{NaHCO}_3$ $V_{\text{HCl}}^{II} = V_2 - 2 V_1$
1	1			
2	2			
3	3			
4	Середнє			

9 Результати експерименту заносять до таблиці 21.4

Таблиця 21.4 – Експериментальні дані для розрахунку вмісту карбонату та бікарбонату при сумісній присутності

Показник, його позначення	Одиниці вимірювання	Чисельне значення
Наважка суміші	г	
Об'єм мірної колби	$V_k = 250$ мл	
Об'єм розчину суміші карбонату і бікарбонату натрію, узятий на титрування	$V = 25$ мл	
Нормальність титрованого розчину HCl,	екв/л.	0,1
Середній об'єм розчину HCl, що пішов на титрування $\text{Na}_2\text{CO}_3$	мл	$V_{\text{HCl}}^I =$

Середній об'єм розчину HCl, що пішов на титрування NaHCO <sub>3</sub>	мл	V <sup>II</sup> <sub>HCl</sub> =
---	----	----------------------------------

### 21.3 Порядок оформлення звіту

- 1 Коротко записати виконання досліду.
- 2 Заповнити таблиці 21.3 та 21.4 даними досліду.
- 3 Обчислити нормальність розчину Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V'_{\text{HCl}}}{V}$$

- 2 Обчислити нормальність розчину NaHCO<sub>3</sub>:

$$N_{\text{NaHCO}_3} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V''_{\text{HCl}}}{V}$$

- 3 Обчислити титр розчину NaHCO<sub>3</sub>:

$$T_{\text{NaHCO}_3} = \frac{N_{\text{NaHCO}_3} \cdot E_{\text{NaHCO}_3}}{1000}$$

- 4 Обчислити титр розчину Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot E_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1000};$$

- 5 Обчислити маси NaHCO<sub>3</sub> і Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:

$$m_{\text{NaHCO}_3} = T_{\text{NaHCO}_3} \cdot V_k;$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_k.$$

- 6 Обчислити процентний вміст NaHCO<sub>3</sub> і Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{100m_{\text{NaHCO}_3}}{a};$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{100m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{a}.$$

## 21.4 Контрольні питання

- 1 У чому полягає принцип об'ємного аналізу?
- 2 Які переваги має об'ємний метод аналізу?
- 3 Які недоліки має об'ємний метод аналізу?
- 4 Що вказує титр розчину
- 5 Що розуміють в об'ємнім аналізі під еквівалентною точкою?
- 6 Яку роль в об'ємнім аналізі відіграє індикатор?
- 7 У чому полягає принцип дії кислотно-лужних індикаторів?
- 8 Що розуміють під інтервалом переходу індикатору?
- 9 Які реакції застосовують в об'ємному аналізі?
- 10 Які головні операції існують в об'ємному аналізі?
- 11 Які реакції відбуваються в ході визначення вмісту карбонату і бікарбонату при їх сумісній присутності?
- 12 Як пов'язані між собою титр та нормальність розчину?
- 13 Що вказує нормальність розчину?
- 14 Розрахунок еквівалентних мас різних класів речовин.

## 22 Робота 22

### ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ НІКЕЛЮ В СТАЛЯХ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з фотоколориметричним методом аналізу.
- 2 Ознайомлення з фотоколориметричним методом визначення нікелю в сталях.
- 3 Виконання визначення вмісту нікелю в сталі.

### 22.1 Короткі теоретичні відомості

Суть роботи полягає у вимірі оптичної густини забарвленої в червоний або бурувато-червоний колір сполуки нікелю з діметилглюксимом у лужному або аміачному середовищі в присутності надсірчаноокислого амонію як окислювача. Вплив компонентів, які заважають аналізу, усувають шляхом переведення їх у лимоннокислі комплекси.

При проходженні світлового потоку через розчин забарвленої сполуки частина світла поглинається молекулами забарвленої речовини, внаслідок чого відбувається ослаблення інтенсивності (потужності) світлового потоку.

Інтенсивність монохроматичного світлового потоку, що пройшов через розчин забарвленої сполуки, залежить від інтенсивності падаючого потоку світла, природи та концентрації забарвленої сполуки і товщини шару розчину. Інтенсивність забарвлення виражається розміром оптичної густини розчину:

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = \epsilon C l, \quad (22.1)$$

де:  $I_0$  – інтенсивність монохроматичного світла до проходження через розчин;

$I$  – інтенсивність монохроматичного світла після проходження через розчин;

$C$  – концентрація забарвленої сполуки, моль/л;

$l$  – товщина шару розчину забарвленої сполуки, см;

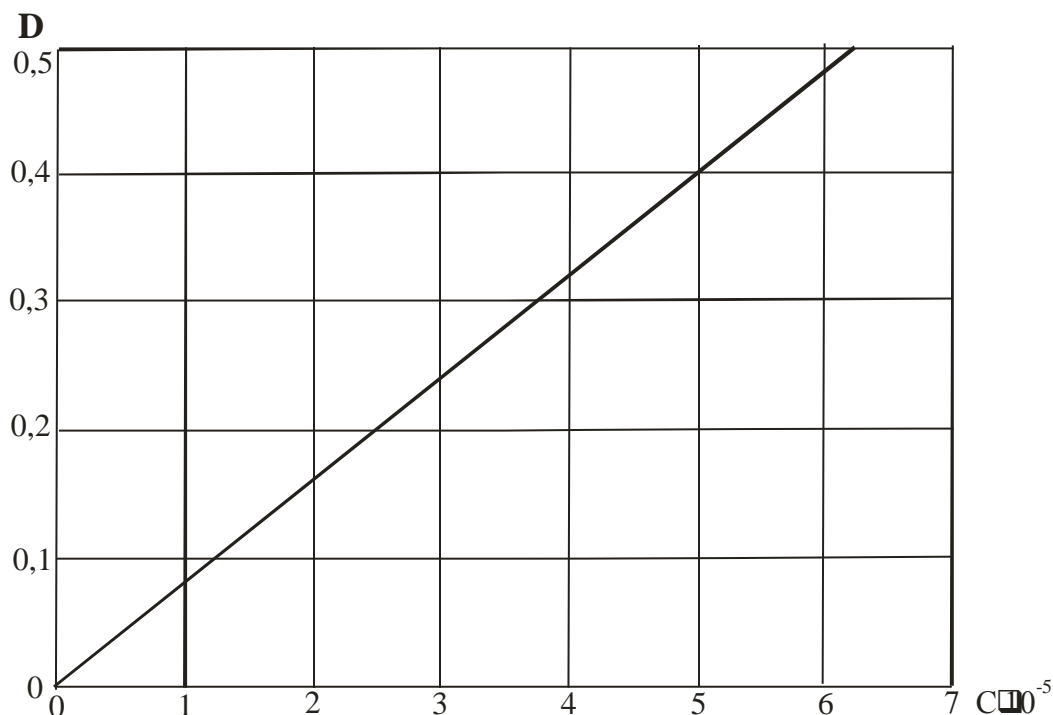
$\epsilon$  – мольний коефіцієнт поглинання, моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>.

Величина  $\lg \frac{I_0}{I}$  називається оптичною густиною розчину забарвленої сполуки і позначається через  $D$ . Підставивши в рівняння (22.1) оптичну густину замість логарифма відношення інтенсивностей, одержимо:

$$D = \epsilon C l \quad (22.2)$$



Рівняння (22.2) відображає основний закон світлопоглинання (закон Ламберта-Бера): оптична густина розчину прямо пропорційна концентрації забарвленої сполуки і товщині поглинаючого шару розчину. При дотриманні закону Ламберта-Бера залежність оптичної густини розчину від концентрації забарвленої сполуки за умови сталості товщини прошарку розчину виражається графічно прямою лінією. Ця пряма проходить через початок координат при відсутності поглинання світла розчинником (рис.22 1).



**Рисунок 22.1. – Приклад залежності оптичної густини розчину від концентрації забарвленої сполуки**

З рівняння (22.2) випливає, що  $D = \epsilon$  при  $C = 1$  моль/л і  $l = 1$  см. Отже, мольний коефіцієнт поглинання – це оптична густина одномолярного розчину забарвленої сполуки при товщині шару розчину 1 см. При однаковій товщині шару

$$\frac{D_x}{D_{ст}} = \frac{C_x}{C_{ст}}, \quad (22.3)$$

де:  $D_x$  – оптична густина розчину невідомої концентрації;

$D_{ст}$  – оптична густина розчину відомої (стантартної) концентрації;

$C_x$  – невідома концентрація забарвленого розчину;

$C_{ст}$  – відома (стандартна) концентрація забарвленого розчину.

Мольний коефіцієнт поглинання залежить від природи забарвленої сполуки, довжини хвилі світла і температури. Цей коефіцієнт поглинання відображає індивідуальні властивості забарвленої сполуки і є її визначальною оптичною характеристикою. Чим більше  $\epsilon$ , тим вище чутливість фотометричного аналізу. Залежність мольного коефіцієнта поглинання від довжини хвилі видимого світла визначають експериментальним шляхом. Для цього через розчин забарвленої сполуки пропускають послідовно окремі ділянки спектра видимого світла і щораз вимірюють оптичну густину розчину. На підставі отриманих даних будують криву світлопоглинання, відкладаючи на осі абсцис довжину хвилі спектра видимого світла від 400 нм (фіолетова ділянка спектра) до 700 нм (червона ділянка спектра), а на осі ординат – величину оптичної густини розчину забарвленої сполуки.

На рис. 22.2 наведена крива світлопоглинання для розчину забарвленої сполуки хрома з діфенілкарбазидом.

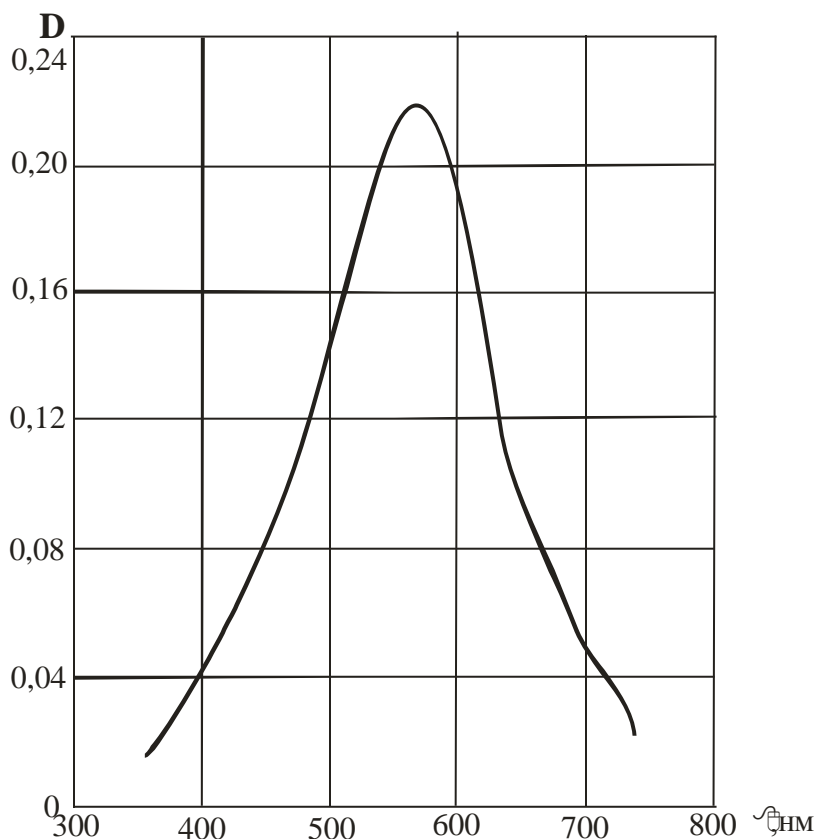


Рисунок 22.2 – Залежність оптичної густини розчину забарвленої сполуки хрома з діфенілкарбазидом від довжини хвилі видимого світла

З цієї кривої добре видно, що максимум поглинання світла знаходиться в області спектра видимого світла з довжиною хвилі біля 560 нм (зелена ділянка спектра). Довжина хвилі, що відповідає максимуму поглинання світлового потоку, позначається через  $\lambda_{\max}$ , а максимальне значення оптичної густини розчину через  $D_{\max}$ . Звідси максимальне значення мольного коефіцієнта поглинання розчину:

$$\epsilon_{\max} = \frac{D_{\max}}{C \cdot l} \quad (22.4)$$

Найбільша величина молярного коефіцієнта поглинання, а отже, і найбільша чутливість фотометричного аналізу відповідає максимуму світопоглинання. Тому фотометричні дослідження часто проводять, користуючись монохроматичним світлом – світлом певної довжини хвилі. Так, наприклад, молярний коефіцієнт поглинання забарвленої сполуки алюмінію з алюміноном досягає максимального значення  $1,24 \cdot 10^4$  моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup> при проходженні через розчин монохроматичного світла довжиною хвилі 525 нм.

Освітлення аналізованого розчину визначеною довжиною хвилі спектра видимого світла досягається за допомогою світлофільтрів, що пропускають тільки певну ділянку спектра видимого світла. Наприклад, жовтий світлофільтр пропускає тільки ділянку спектра видимого світла довжиною хвилі 575...590 нм.

Як світлофільтр використовують платівки з пофарбованого скла. При цьому колір світлофільтра повинен бути додатковим до забарвлення речовини, яка аналізується. Так, наприклад, червоний світлофільтр

рекомендується для освітлення розчину, забарвленого в блакитно-зелений колір, а жовтий світлофільтр – для освітлення синього розчину і т. ін.

Чутливість фотометричного методу виражають мінімальною (граничною) концентрацією обумовленого компонента, при якій можна виявити даний компонент за допомогою кольорової реакції. Цю мінімальну концентрацію обумовленого компонента можна обчислити за рівнянням

$$C_{\min} = \frac{D}{\epsilon \cdot l}. \quad (22.5)$$

Вимір оптичної густини розчину забарвленої сполуки за допомогою фотоелектроколориметрів роблять із точністю до 0,01. Максимальне значення молярного коефіцієнта поглинання для більшості забарвлених сполук не перевищує  $5 \cdot 10^4$  моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup> при товщині шару розчину 1 см. Мінімальна (гранична) концентрація обумовленої речовини:

$$C_{\min} = \frac{0,01}{5 \cdot 10^4 \times 1} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При збільшенні товщини шару розчину до 10 см чутливість методу підвищується в 10 разів, тобто  $C_{\min} = 2 \cdot 10^{-8}$  моль/л. З огляду на те, що під час виконання аналізу доводиться додавати реактиви, робити розведення, використовувати забарвлені сполуки зі значно меншим значенням  $\epsilon_{\max}$  і таке інше, то мінімальна концентрація обумовленої речовини звичайно не перевищує  $10^{-5} \dots 10^{-6}$  моль/л.

Інтенсивність забарвлення розчинів можна вимірювати візуально або фотометрично за допомогою спеціальних приладів – фотоколориметрів. До візуальних методів відносять: метод стандартних серій, метод дублювання і метод порівняння.

Метод стандартних серій полягає в тому, що інтенсивність забарвлення аналізованого розчину порівнюють з інтенсивністю забарвлення серії спеціально приготовлених стандартних розчинів (при

однаковій товщині шару розчинів). Збіг інтенсивності забарвлення аналізованого розчину з інтенсивністю забарвлення одного зі стандартних розчинів вказує, що досліджуваний розчин має таку ж концентрацію, як і однаково забарвлений стандартний розчин. Метод стандартних серій застосовується при виконанні масових однотипних аналізів. Цей метод є простим і швидким, не потребує спеціального устаткування. Основні недоліки – мала точність (біля 10 відсотків) і необхідність частої зміни забарвлених розчинів стандартної серії.

Метод дублювання (метод колOMETричного титрування) заснований на порівнянні забарвлення аналізованого розчину з забарвленням контрольного розчину. До контрольного розчину, що містить всі компоненти досліджуваного розчину за винятком обумовленої речовини, додають із бюретки стандартний розчин обумовленої речовини доти, поки інтенсивності забарвлення контрольного й аналізованого розчинів не зрівнюються. Метод колориметричного титрування має високу точність. Цей метод доцільно застосовувати при одиночних визначеннях.

Метод порівняння заснований на порівнянні інтенсивності забарвлення досліджуваного і стандартного забарвленого розчинів. Порівняння інтенсивності забарвлення роблять за допомогою концентраційного колориметра. У дві однакові циліндричні посудини наливають стандартний і досліджуваний забарвлені розчини. За допомогою занурювача установлюють певну товщину шару стандартного розчину, а потім за допомогою другого занурювача змінюють товщину шару досліджуваного розчину до створення однакової освітленості (однакової інтенсивності забарвлення) обох половинок поля в окулярі колориметра, відзначають товщину шару досліджуваного розчину.

У момент рівності світлопоглинання оптичні густини досліджуваного

і стандартного розчинів будуть також однаковими, тобто

$$D_x = D_{cm}, \quad (22.6)$$

або

$$C_x I_x = C_0 I_0. \quad (22.7)$$

Звідки концентрація аналізованого розчину

$$C_x = \frac{C_0 I_0}{I_x}, \quad (22.8)$$

де  $C_0$  – концентрація стандартного розчину;

$I_0$  – товщина шару стандартного розчину;

$I_x$  – товщина шару аналізованого розчину.

Фотоелектроколориметри вимірюють безпосередньо оптичну густину розчину, знаючи яку можна прямо визначити концентрацію аналізованої речовини або за формулою (22.2), або ще точніше за допомогою калібровочного графіка, такого, як на рисунку 22.1.

## 22.2 Проведення досліду

Необхідні реактиви і лабораторне устаткування:

1 Фотоелектроколориметр (ФЭК-М, ФЭК-56, або КФК-2).

2 Стабілізатор.

3 Трансформатор.

4 Кювети.

5 Піпетки ємністю 10, 15, 25 мл.

6 Мірні колби ємністю 100 мл.

7 Стакани ємністю 50 або 100 мл.

8 Соляна кислота 1:1.

9 Азотна кислота  $\text{HNO}_3$   $\rho = 1.40$  г/мл.

10 NaOH, розчин, що містить 50 г/л речовини.

11 Розчин винної кислоти (200 г/л).

12 Розчин надсірчаноокислого амонію (30 г/л).

13 Розчин діметилгліоксиму (10 г/л).

Виконують аналітичні операції в такій послідовності:

1 Лужний розчин діметилгліоксиму готують розчиненням 10 г діметилгліоксиму в 1 л розчину їдкого натра, що містить 50 г NaOH на 1 л розчину.

2 Отримують у викладача зразок сталі для аналізу, для якого вказано приблизний вміст тікелю.

3 Вибір наважки зразка сплаву (сталі) в залежності від вмісту нікелю в зразку:

Вміст Ni в зразку, %	0,1	0,1...0,5	0,5...1,0
Наважка, г	0,5	0,25	0,1

4 Точно зважену наважку зразка розчиняють у 25 мл розведеної (1:1) соляної кислоти. Після розчинення наважки в розчин додають кілька крапель азотної кислоти для окислення карбидів. Потім розчин кип'ятять до повного видалення оксидів азоту, охолоджують і переносять у мірну колбу ємністю 100 мл, доливають водою до мітки і перемішують.

5 З отриманого розчину відбирають піпеткою аліквотну частину прозорого розчину (5...10 мл), переносять у мірну колбу ємністю 100 мл і послідовно, постійно перемішуючи, додають 10 мл розчину винної кислоти, 40 мл розчину NaOH, 10 мл розчину надсірчаноокислого амонію і 10 мл розчину діметилгліоксиму. Через 2...3 хвилини доводять розчин в мірній колбі до

мітки дистильованою водою, перемішують і через 5...7 хвилин колориметрують із синім світлофільтром ( $\lambda = 420 \dots 430$  нм) відносно початкового розчину. Для урахування забарвлення супутніх компонентів у відповідну аліквотну частину аналізованого розчину сплаву додають усі реактиви, за винятком діметилглюксиму. Фіксують оптичну густину досліджуваного розчину, одержані дані заносять до таблиці 22.1

**Таблиця 22.1 – Результати визначення вмісту нікеля в сталі фотоколориметричним методом**

Показник, його позначення	Величина показника
Наважка зразка сталі в грамах, а	
Оптична густина досліджуваного розчину $D_x$	
Вміст нікелю в стандартному зразку сталі $\%Ni_{ст}$	
Оптична густина розчину стандартного зразка сталі $D_{ст}$	
Вміст нікелю в досліджуваному зразку $\%Ni$	

### 22.3 Порядок оформлення звіту

- 1 Коротко записати виконання досліджу.
- 2 Заповнити таблицю 22.1 даними досліджу.
- 3 За величиною оптичної густини знайти вміст нікелю:

$$\% Ni = \frac{D_x \% Ni_{ст}}{D_{ст}},$$

де  $\%Ni_{ст}$  – вміст нікелю в розчині стандартного зразка сплаву;

$D_{ст}$  – оптична густина розчину стандартного зразка сплаву.

### 22.4 Контрольні питання



- 1 У чому полягає принцип фотокориметричного аналізу?
- 2 Від яких чинників залежить інтенсивність світлового потоку, що пройшов через розчин забарвленої речовини?
- 3 Що таке оптична густина розчину?
- 4 Сформулюйте закон Ламберта-Бера.
- 5 Який фізичний зміст має величина мольного коефіцієнту поглинання?
- 6 Від яких чинників залежить величина мольного коефіцієнту поглинання?
- 7 За яким принципом обирають довжину хвилі для фотокориметричних досліджень?
- 8 Чим обумовлена чутливість фотокориметричного методу?
- 9 Як виміряють інтенсивність забарвлення розчинів?
- 10 Як користуються колібровочним графіком?

### **23 Робота 23**

#### **ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МАРГАНЦЮ В СТАЛЯХ**

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з методами визначення вмісту марганцю в сталях.
- 2 Ознайомлення з потенціометричним методом.
- 3 Ознайомлення з будовою та роботою потенціометричного обладнання.
- 4 Практичне виконання визначення вмісту марганцю в сталях.

### 23.1 Короткі теоретичні відомості

Марганець міститься практично у всіх чорних справах, а також дуже часто в технічно чистих металах. Вміст марганцю в найбільш поширених марках сталей складає 0,3...0,8%, а в деяких неіржавіючих сталях може сягати 8...12%. Марганець є одним з найважливіших легуючих металів, він знижує вміст сірки і тим самим послаблює її шкідливий вплив на механічні властивості сплаву. В присутності марганцю зменшується крихкість сплаву, особливо в нагрітому стані. Марганець також значно підвищує корозійну стійкість сплаву.

У складі залізних сплавів марганець може міститися як у вільному стані, так і зв'язаному стані у формі сульфідів  $Mn_xS_y$ , карбиду  $Mn_3C$ , силіциду, силікату  $MnSiO_3$ , нітриду  $Mn_5N_2$  та ін.

Для визначення вмісту марганцю в чорних сплавах користуються гравіметричними, фотоколориметричними, потенціометричними, об'ємними або спектральними методами.

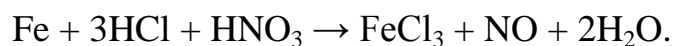
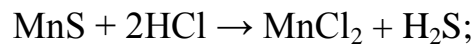
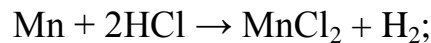
Гравіметричні методи визначення вмісту марганцю засновані на одержанні нерозчинних сполук марганцю, наприклад подвійної солі фосфату марганцю-амонію, сульфїду марганцю, оксіхіноляту марганцю, які після відокремлення, промивання, сушки прожарюють та зважують. Гравіметричні методи доволі точні, але вимагають багато часу і тому застосовуються у виключних випадках.

Фотоколориметричні методи засновані на вимірюванні інтенсивності забарвлення розчинів за допомогою фотоколориметра. Для цього використовують або сполуки семивалентного марганцю, які забарвлюють розчин в характерний фіолетово-червоний колір, або жовті сполуки тривалентного марганцю з о-толуїдином  $C_7H_9N$ . Ці методи застосовують для визначення невеликого вмісту марганцю (менше 0,05%). Точність при цьому складає

5...10%.

Об'ємні методи визначення вмісту марганцю використовують для експресних та контрольних аналізів. Ці методи засновані на окисленні двовалентного марганцю, який утворюється в результаті розчинення сплаву в кислоті, в семивалентний стан (надмарганцеву кислоту). Надмарганцеву кислоту титрують арсенітом натрію, сіллю Мора або тіосульфатом натрію. Визначенню марганцю заважають хром, кобальт, нікель, ванадій, які викликають різноманітні забарвлення розчину. Це утруднює візуальну фіксацію точки еквівалентності, тому часто використовують електрометричні методи індикації точки еквівалентності. На металургійних підприємствах широко застосовують потенціометричне титрування, яке дозволяє доволі точно і швидко визначати вміст марганцю в сплавах в межах 0,2...3%.

Спочатку наважку сталі або чавуну розчиняють в суміші соляної та азотної кислот:



При цьому руйнуються і карбіди марганцю:

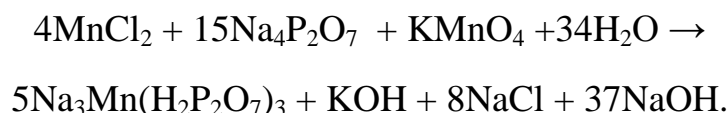


Іони заліза (III) та хрому (III), які заважають визначення марганцю, зв'язують іонами пірофосфату в безбарвні стійкі комплексні іони:



Іони двовалентного марганцю, які утворилися після розчинення наважки, титрують потенціометрично в нейтральному середовищі перманган-

натом калію в присутності пірофосфату натрію:



Потенціометричне титрування засновано на вимірюванні потенціалу електроду, який занурено в розчин, що титрується. Найбільш різка зміна потенціалу електроду відбувається в точці еквівалентності.

Якщо занурити метал в чисту воду або розчин електроліту, то відбувається оборотний процес обміну іонами металу між металеву поверхнею та розчином. Внаслідок цього виникає різниця потенціалів між металом та розчином, яка зветься електродним потенціалом. Потенціал даного електроду залежить від матеріалу електроду, природи та концентрації розчину електроліту, температури. Абсолютну величину електродного потенціалу виміряти неможливо, тому виміряють різницю потенціалів між даним електродом та стандартним електродом, в якості якого прийнятий стандартний водневий електрод. Потенціал такого водневого електроду умовно прийнято за нуль. Електродним потенціалом або потенціалом електроду зветься величина, яка дорівнює різниці потенціалів між даним електродом та стандартним водневим електродом.

Залежність електродного потенціалу від природи металу, концентрації його іонів в розчині та температури відображається рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\text{RT}}{z\text{F}} \ln C, \quad (23.1)$$

де:  $\varphi^0$  – стандартний потенціал металу;

$\text{R}$  – універсальна газова стала;

$\text{F}$  – стала Фарадея;

$T$  – абсолютна температура;

$z$  – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі;

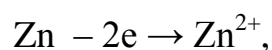
$C$  – концентрація (або активність) іонів металу в розчині.

Стандартним потенціалом електрода зветься потенціал електрода, коли концентрація (точніше активність) його іонів в розчині дорівнює 1 моль на літр, а температура дорівнює 298 К.

Розрізняють електроди оборотні на необоротні, електроди першого та другого роду. Детальніше про подробиці можна дізнатися в опису до лабораторної роботи 15.

Оборотні електроди можна поділяти на електроди першого роду та електроди другого роду. До електродів першого роду відносять металеві електроди, оборотні щодо катіонів, до складу яких входить ненасичений розчин солі цього металу. Під час роботи такого електрода відбувається зміна концентрації іонів металу і тому потенціал такого електрода теж з часом змінюється. Наприклад, під час роботи цинкового електрода  $Zn/Zn^{2+}$  в

якості аноду відбувається окислення металевого цинку:

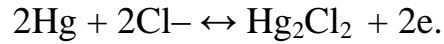


внаслідок чого концентрація іонів цинку в розчині збільшується. Якщо такий електрод відіграє роль катоду, все відбувається у зворотному напрямку.

До електродів другого роду належать такі електроди, в яких концентрація іонів металу в розчині є величиною сталою, для чого використовують насичені розчини. Прикладом такого електрода може слугувати насичений каломельний електрод з насиченим розчином хлориду калію:



На каломельному електроді відбувається оборотний процес:



Якщо процес відбувається в прямому напрямку, утворюється осад каломелі  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , а якщо процес відбувається в зворотному напрямку – розчинення осаду  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . При цьому концентрація іонів хлору є сталою, а отже сталим є і потенціал цього електроду. За стандартної температури 298 кельвінів потенціал насиченого каломельного електроду дорівнює  $+0,2438\text{В}$ .

Насичений каломельний електрод застосовується як стандартний електрод, в цій ролі він значно зручніший, ніж стандартний водневий електрод. Він являє собою скляну посудину, на дні якої знаходиться шар пасти, що складається з ртуті та каломелі. Як електроліт використовується насичений розчин хлориду калію (рис.23.1).

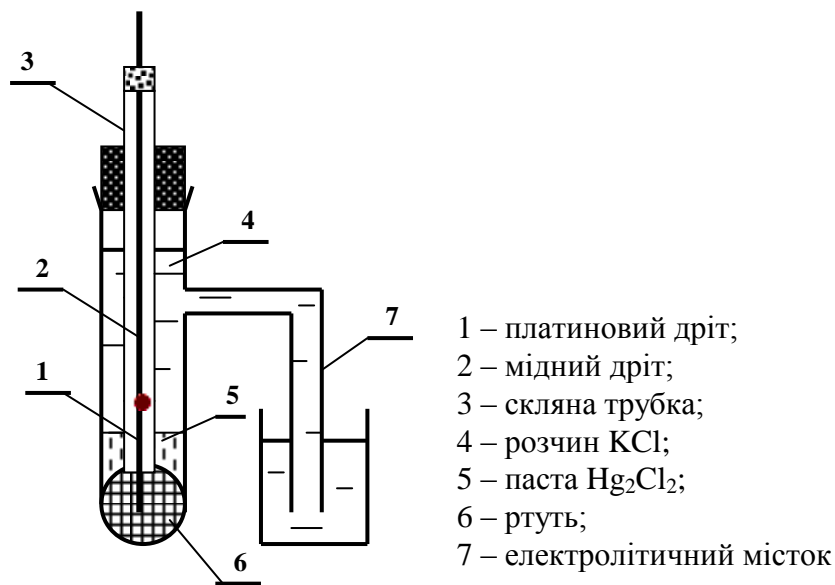
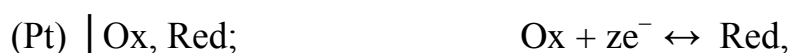


Рисунок 20.1 – Каломельний електрод

До оборотних електродів належать так звані окислювально-відновлювальні електроди, які являють собою електроди, метал яких не бере участі в окислювально-відновній реакції, а є тільки переносником електронів, процес же окислювання-відновлення відбувається між іонами, що

знаходяться в розчині. Схему електроду і рівняння потенціалутворюючого процесу записують у вигляді :



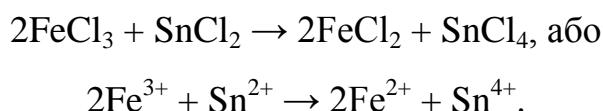
де Ox і Red – умовні позначення окисленої і відновленої форм речовини ( $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$ ;  $Sn^{4+}$  і  $Sn^{2+}$ ).

Потенціал окислювально-відновлювального електроду залежить від природи і концентрації окислювальної та відновлювальної форм, а також від температури:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}, \quad (23.2)$$

Для потенціометричного титрування складають гальванічний елемент з індикаторного електроду, потенціал якого залежить від концентрації іону, концентрацію якого бажано визначити, і електроду порівняння, потенціал якого не змінюється під час титрування. Частіше всього як індикаторний електрод використовують платиновий електрод, а як електрод порівняння – каломельний електрод. Під час титрування розчину, що досліджується, вимірюють електрорушійну силу утвореного гальванічного елемента, і, таким чином, потенціал індикаторного електроду.

На рисунку 23.2 наведена крива потенціометричного титрування 100 мл 0,1н розчину  $FeCl_3$  0,1н розчином  $SnCl_2$ . При цьому відбувається окислювально-відновлювальна реакція:



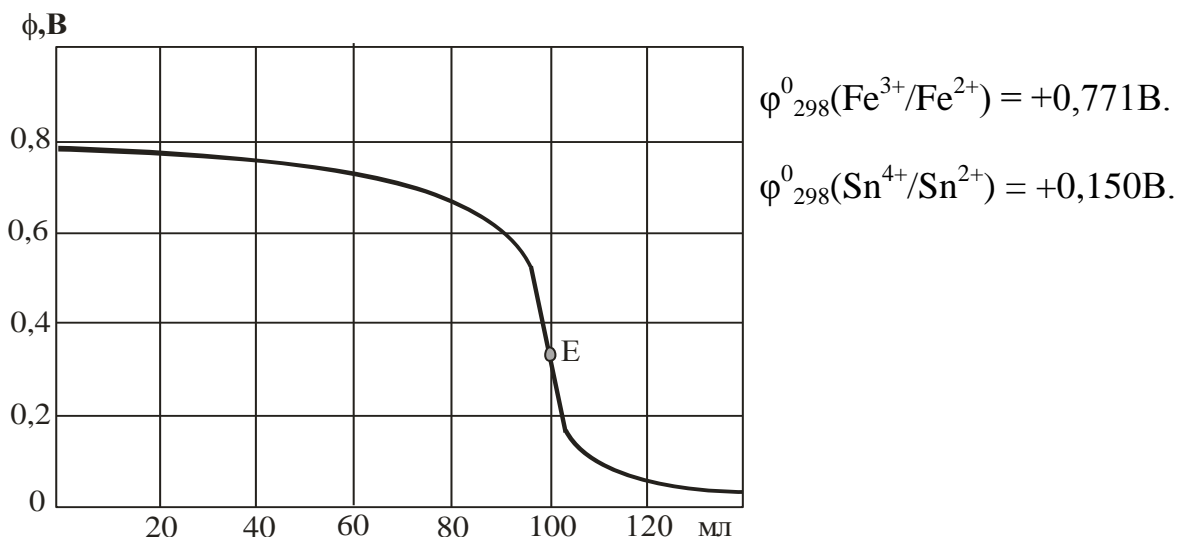


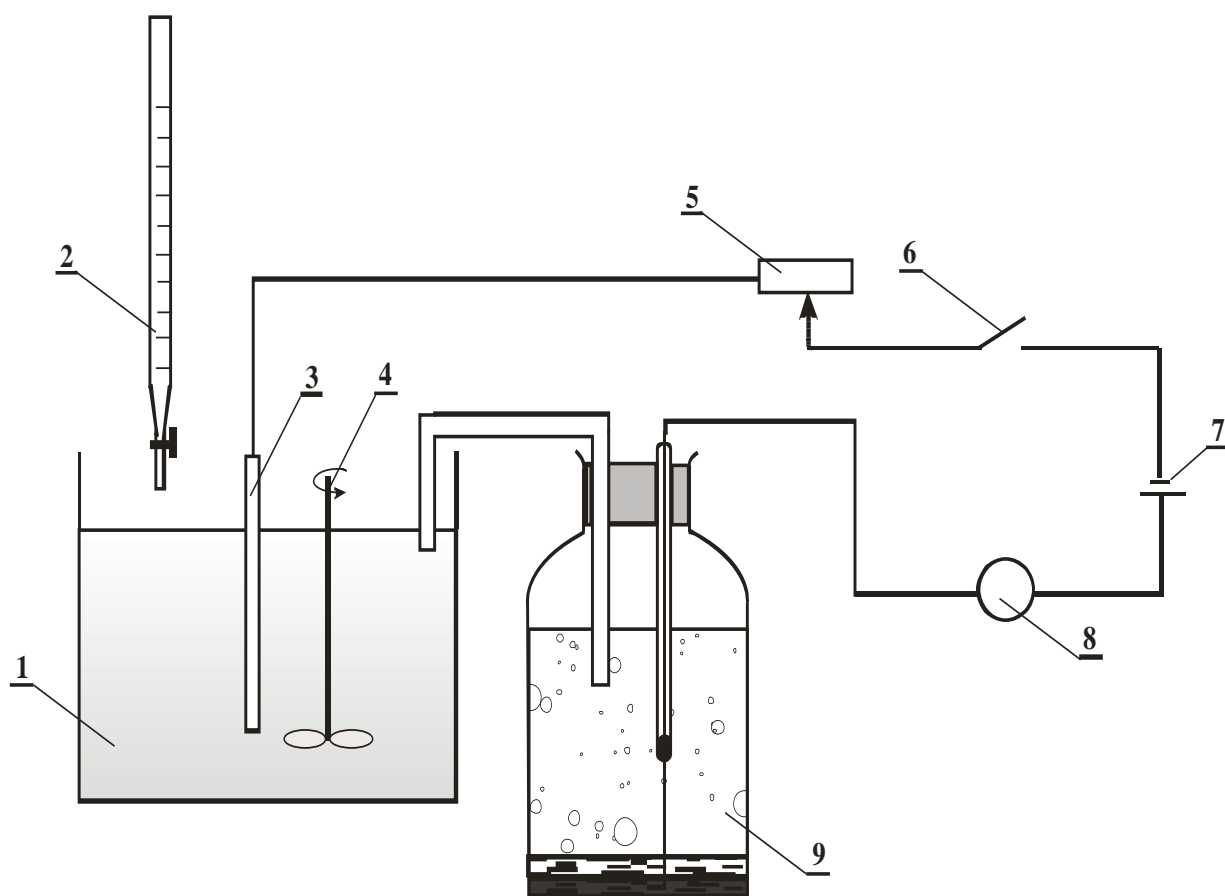
Рисунок 23.2 – Крива потенціометричного титрування 0,1н розчину 0,1н розчином  $\text{SnCl}_2$ .

До точки еквівалентності E ( $\phi = 0,358\text{В}$ ) потенціал індикаторного електрода обумовлений потенціалом окислювально-відновлювальної пари  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ; після точки еквівалентності потенціалом пари  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ . Поблизу точки еквівалентності відбувається різка зміна потенціалу індикаторного електрода. Еквівалентна точка відповідає повному титруванню розчину  $\text{FeCl}_3$ . Стрибок потенціалу біля точки еквівалентності в загальному випадку тим більший, чим більша різниця потенціалів окислювально-відновлювальних пар і чим більша концентрація реагуючих розчинів.

Потенціометричне титрування виконують компенсаційним або некомпенсаційним методами. Компенсаційне титрування засновано на постійному вимірюванні ЕРС досліджуваного гальванічного елемента, який складається з індикаторного електрода та електрода порівняння, при цьому ЕРС компенсують зарані відомою ЕРС. В якості стандарту ЕРС використовують нормальний елемент Вестона, електрорушійна сила якого  $E = 1,018\text{В}$ . Спираючись на одержані при цьому дані, будують криву потенціометричного титрування, зразок якої наведено на рис. 23.2 і за розташуванням різкого стрибка потенціалу знаходять точку еквівалентності.



З методів некомпенсаційного титрування найбільше поширені два методи: метод титрування до нуля і метод з біметалічними електродами. Перший засновано на тому, що при наближенні до точки еквівалентності електрорушійна сила гальванічного елемента, який складається з індикаторного електрода та електрода порівняння, стає все меншою, і, нарешті, після точки еквівалентності від надлишку робочого розчину стрілка гальванометра дає різке відхилення в протилежний бік, протилежний початковому відхиленню. На рисунку 23.3 наведена схема такої установки.

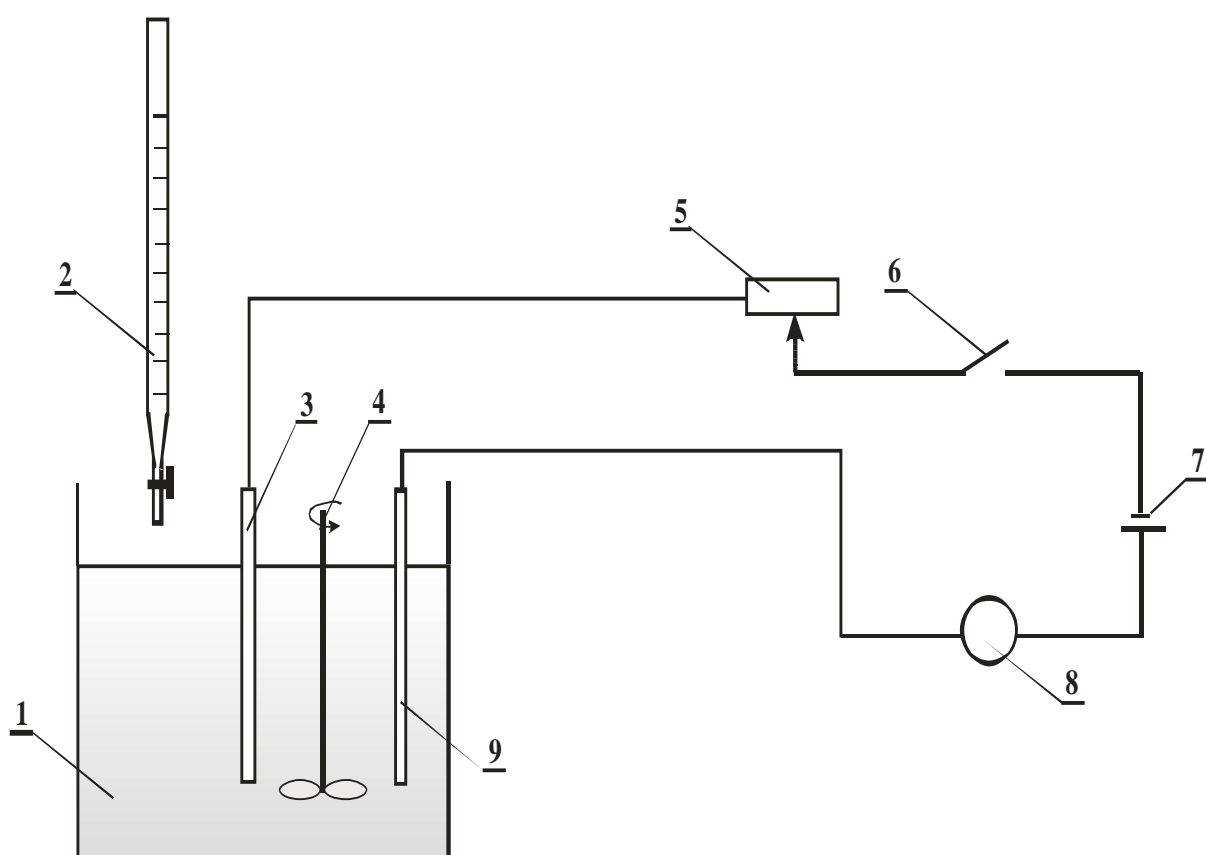


1 – посудина з розчином, що досліджується; 2 – бюретка з робочим розчином; 3 – платиновий індикаторний електрод; 4 – мішалка; 5 – високоомний опір; 6 – ключ; 7 – джерело сталого струму; 8 – гальванометр; 9 – каломельний електрод

**Рисунок 23.3 – Принципова схема устаткування для потенціометричного титрування до нуля**

Потенціометричне титрування з біметалічними електродами заснова-

но на використанні в якості електрода порівняння деяких металів, потенціал яких не залежить від концентрації іонів, що визначаються. До таких електродів належать паладієвий, вольфрамовий, графітовий та інші. Частіше всього використовують вольфрамовий електрод в парі з платиновим індикаторним електродом (рис 23.4).



1 – посудина з розчином, що досліджується; 2 – бюретка з робочим розчином; 3 – платиновий індикаторний електрод; 4 – мішалка; 5 – високоомний опір; 6 – ключ; 7 – джерело сталого струму; 8 – гальванометр; 9 – вольфрамовий електрод порівняння

**Рисунок 23.4 – Принципова схема устаткування для потенціометричного титрування з біметалічними електродами**

Метод потенціометричного титрування поряд з відносно великою точністю, швидкістю здійснення має ще таку важливу перевагу, як легкість в його автоматизації та здійсненні комп'ютерної обробки результатів. У металургійній промисловості цим методом здійснюють визначення вмісту в сплавах таких металів, як нікель, цинк, мідь, залізо, олово, молібден, хром, ванадій, марганець.

### 23.2 Проведення досліду

Необхідні реактиви і лабораторне устаткування:

1 Потенціометричне некомпенсаційне устаткування (рис 23.4).

2 Титрований 0,05н розчин перманганату калію  $\text{KMnO}_4$ . 7,9020 г перманганату калію вміщують в мірну колбу ємністю 1 літр, розчиняють в 500...600 мл дистильованої води, доливають водою до позначки, перемішують, переливають в склянку з темного скла і залишають на 8...10 діб. Після цього розчин з допомогою сифону обережно переливають в іншу склянку з темного скла.

Титр перманганату калію визначають по двовалентному марганцю. Точно взяту наважку 0,15 г перекристалізованого перманганату калію розчиняють в 30...50 мл дистильованої води, додають 10 мл концентрованої соляної кислоти (обов'язково під тягою!) і випарюють насухо. Одержану сіль двовалентного марганцю розчиняють в 10 мл соляної кислоти, переносять в мірну колбу на 250 мл, розводять водою до позначки і перемішують. Відбирають піпеткою 50 мл розчину, переносять з перемішуванням в стакан ємністю 400 мл, який містить 100 мл 10% розчину пірофосфату натрію. Двовалентний марганець титрують потенціометрично раніше приготівленим розчином перманганату калію. Титр розчину перманганату калію в грамах марганцю на мілілітр обчислюють за формулою

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Mn}} = \frac{0,3476 m}{5 V} \quad (23.3)$$

де:  $m$  – початкова наважка перманганату калію, яку використали для приготування розчину солі двовалентного марганцю;

$V$  – Об'єм розчину перманганату калію, який пішов на титрування 50 мл розчину солі двовалентного марганцю;

0,3476 – коефіцієнт перерахунку перманганату калію на марганець;

5 – коефіцієнт аліквоти.

Титр робочого розчину перманганату можна також встановити за оксалатом амонію, щавлеоцтовою кислотою або оксалатом натрію.

- 3 Пірофосфат натрію  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 10% розчин.
- 4 Соляна кислота  $\text{HCl}$ , (розведена 1:1 та 1:2).
- 5 Сірчана кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:10).
- 6 Азотна кислота  $\text{HNO}_3$  (1:1).
- 7 Водний аміак, 10% розчин.
- 8 Персульфат амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 20% розчин.
- 9 Перекис водню  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30% розчин.
- 10 Лакмусовий індикаторний папір (синій та червоний).

Виконання визначення вмісту марганцю в сталі здійснюють в такій послідовності:

1 Беруть точну наважку сталі; її маса залежить від очікуваного вмісту марганцю: 2 грама, якщо вміст марганцю менше, ніж 0,1%; 1 грам, якщо вміст марганцю від 0,1 до 1%; 0,5 грама, якщо вміст марганцю від 1 до 10%.

2 Наважку сталевих ошурок вміщують в стакан ємністю 250 мл, приливають 30 мл соляної кислоти (1:1), і 10 мл азотної кислоти.

3 Стакан вміщують на пісчану баню, нагрівають до повного розчинення сталі, потім упарюють розчин до  $\approx 8 \dots 10$  мл.

4 Якщо в стакані залишаються залишки нерозкладених карбідів у вигляді чорного пилу, додають  $0,5 \dots 1$  г персульфату амонію і продовжують нагрівання до утворення пари сірчаної кислоти. Якщо розчинення карбідів залишається неповним, можна додати  $5 \dots 8$  крапель 30%-го перекису водню і продовжити нагрівання.

5 Стакан з одержаним прозорим розчином охолоджують, розчин ретельно переносять в мірну колбу ємністю 250 мл, змивають із стінок стакану рештки розчину в ту ж колбу, доводять водою до позначки і перемішують.

6 Відбирають піпеткою 50 мл розчину, вміщують в стакан на 250 мл, який містить 100 мл 20%-го розчину пірофосфату натрію і перемішують. Використовуючи лакмусовий папірець, нейтралізують розчин або розчином аміаку, або азотною кислотою до  $\text{pH} = 7$ .

7 У стакан з одержаним розчином занурюють мішалку, платиновий та вольфрамовий електроди. Перемішуючи, титрують розчином перманганату калію до різкого відхилення стрілки гальванометра, що відповідає максимальній зміні потенціалу індикаторного електрода. Записують об'єм розчину перманганату калію, що пішов на титрування.

8 Титрування (операції 6 та 7) повторюють 2-3 рази. Після кожного титрування електроди промивають розчином сірчаної кислоти (1:10), потім дистильованою водою. Наприкінці роботи залишають електроди зануреними в стакан з водою. Усі результати заносять до таблиці 23.1.

Таблиця 23.1 – Результати потенціометричного визначення вмісту марганцю в сталі

Показчик	Чисельне значення
Наважка сталі, а, г	
Наважка сталі в аліквотній частині розчину, взятого для титрування, m, г	
Титр розчину перманганату по марганцю, $T_{\text{KMnO}_4/\text{Mn}}$ , г/мл	
Середній об'єм розчину перманганату, витрачений на титрування, V, мл	
Вміст марганцю в зразку сталі, %	

Вміст марганцю обчислюють за формулою

$$\% \text{Mn} = \frac{100 V T_{\text{KMnO}_4/\text{Mn}}}{m} \quad (23.4)$$

### 23.3 Порядок оформлення звіту

- 1 Коротко записати виконання досліду.
- 2 Заповнити таблицю 23.1 даними досліду.
- 3 Обчислити вміст марганцю в сталі за формулою 23.4.

### 23.4 Контрольні питання

- 1 Яку роль відіграє марганець, входячи до складу сплавів?
- 2 В якій формі може міститися марганець в сталях?
- 3 Які методи використовують для визначення вмісту марганцю в

сталях?

4 Які недоліки та переваги мають окремі методи визначення вмісту марганцю в сталях ?

5 Які реакції відбуваються в процесі розчинення сталі, яка містить марганець?

6 Як можна запобігти шкідливому впливу іонів заліза та хрому на визначення марганцю?

7 У чому полягає принцип потенціометричного аналізу?

8 Що таке електродний потенціал, як він утворюється і від чого залежить?

9 Будова, принцип дії та призначення каломельного електроду.

10 Які електроди зветься окислювально-відновлювальними, навести приклад.

11 Чому потенціал насиченого каломельного електроду не змінюється з часом?

12 За якою ознакою знаходять точку еквівалентності в потенціометричному титруванні?

13 Які існують різновиди потенціометричного титрування? Чим вони відрізняються?

## **24 Робота 24**

### **ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВУГЛЕЦЮ В СТАЛЯХ**

Мета роботи:

1 Ознайомлення з методами визначення вмісту вуглецю в сталях і чавунах.

## 2 Виконання визначення вмісту вуглецю в сталях на аналізаторі АН-7529.

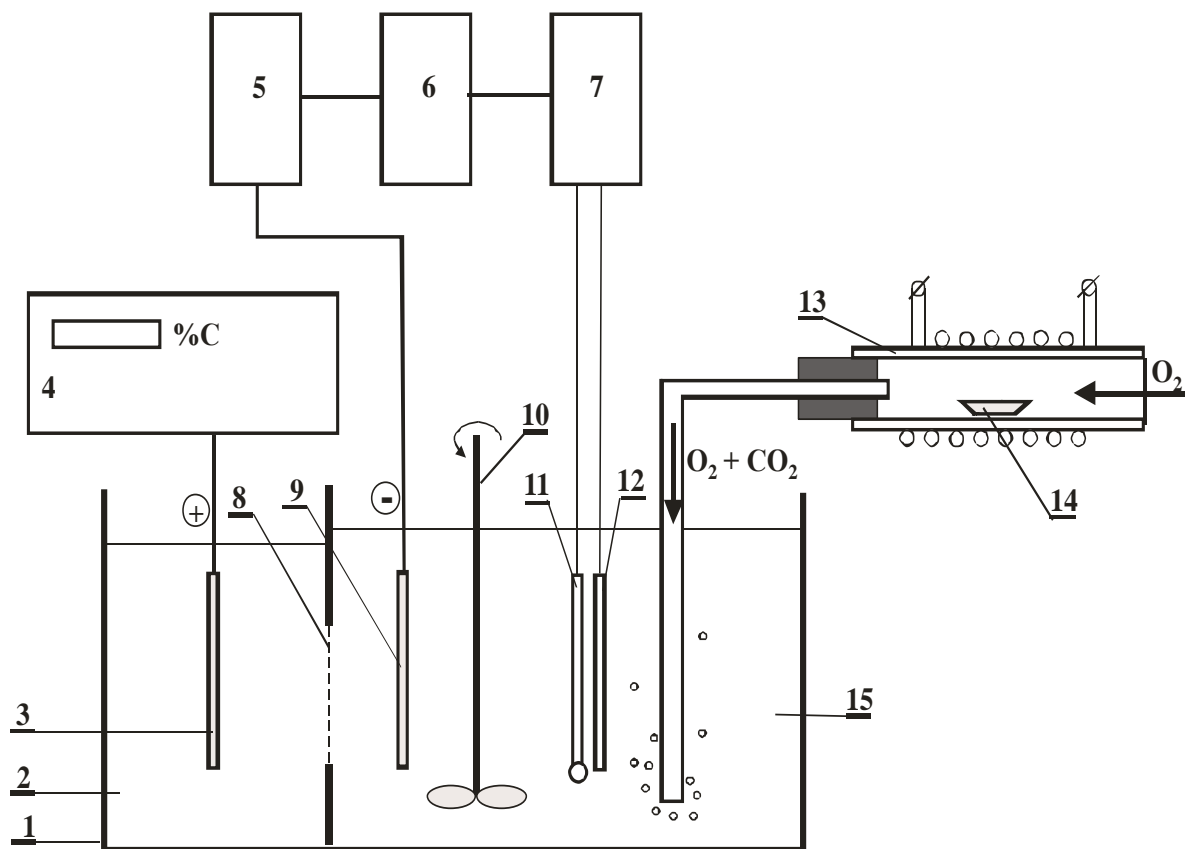
### 24.1 Короткі теоретичні відомості

Вуглець є найважливішим компонентом залізних сплавів (чавунів, сталей, феросплавів). У сталях вміст вуглецю складає від 0,02 до  $\approx 2\%$ , а в чавунах – від  $\approx 2$  до 4,5%.

Вуглець у залізних сплавах знаходиться у вільному або зв'язаному станах. У чавунах звичайно вуглець знаходиться у вільному стані, у формі кристалічного вуглецю або у формі твердого розчину вуглецю в залізі. У зв'язаному стані вуглець знаходиться у формі карбідів різних елементів:  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Mn}_3\text{C}$ ,  $\text{WC}$ . Визначення загального вмісту вуглецю в сплавах зводиться до спалювання зразка та визначення кількості вуглекислого газу, що при цьому утворюється. В сучасних умовах цей процес автоматизовано і увесь аналіз проводиться протягом 3...5 хвилин.

У роботі аналізатора АН-7529 застосовано метод автоматичного кулонометричного титрування за величиною рН. Функціональна схема, що пояснює принцип роботи аналізатора, наведена на рисунку 24.1





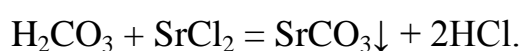
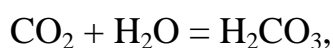
1 – електролітична комірка; 2 – допоміжний розчин; 3 – анод; 4 – інтегратор струму (перераховочно-індикаторний пристрій); 5 –стабілізатор струму; 6 – перетворювач струму; 7 – високоомний підсилювач рН – метра; 8 – струмопрониклива перегородка; 9 – катод; 10 – мішалка; 11 – вимірювальний електрод; 12 – допоміжний електрод; 13 – трубчаста піч; 14 – наважка сплаву в фарфоровому човнику; 15 – поглинальний розчин

**Рисунок 24.1 – Функціональна схема експрес-аналізатора сплавів на вуглець**

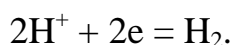
Наважка сплаву, розміщена в фарфоровому човнику, спалюється в трубчастій печі 13 в потоці очищеного від домішок кисню. Вуглець, який міститься в сталі, згоряє з утворенням вуглекислого газу. Для полегшення спалювання до зразка додають каталізатор (плавень) – оксид міді  $\text{CuO}$ . Вуглекислий газ виноситься потоком кисню в електролітичну комірку 1 датчика і поглинається в ній розчином 15, викликаючи його підкислення

(зниження рН). Підкислення розчину призводить до зміни електрорушійної сили електродної системи (яка складається з електродів 11 та 12) і відповідній зміні вихідної напруги високоомного підсилювача рН-метра 7, що потім перетворювачем 6 перетворюються в імпульси напруги з тривалістю, яка пропорційна значенню цієї напруги. Імпульси напруги стабілізатором струму 5 перетворюються в імпульси струму, що протікають ділянкою ланцюга: – анод 3 – допоміжний розчин 2 – струмопрониклива целофанова перегородка 8 – поглинальний розчин 15 – катод 9, викликаючи відновлення іонів водню на катоді, тобто нейтралізуючи кислоту, що утворюється при поглинанні вуглекислого газу. Кількість електрики, яка потрібна для нейтралізації поглинального розчину, фіксується перерахунковим індикаторним пристроєм 4. Цей пристрій показує процентний вміст вуглецю з урахуванням величини наважки сплаву.

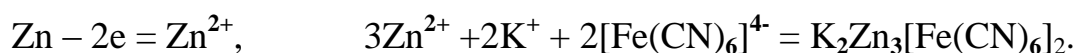
До складу поглинального розчину входять хлористий стронцій і хлористий калій. При поглинанні вуглекислого газу відбуваються такі реакції:



Карбонат стронцію випадає в осад, а розчин підкислюється сильною кислотою НСl. При протіканні генераторного струму катіони водню відновляються на катоді:



На цинковому аноді при протіканні струму утворюються іони цинку, які взаємодіють із допоміжним розчином, що містить хлористий калій і фероціанід калію:



Комплексна сіль цинку, що утворилася, випадає в осад.

Таблиця 24.1 – Склад розчинів для аналізатора АН–7529 (г/л)

Розчини	Компоненти	Кількість
Допоміжний розчин	KCl	100 г
	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	100 г
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1 г
	Вода дистильована	до 1 л
Поглинальний розчин	KCl	100 г
	SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100 г
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1 г
	Вода дистильована	до 1 л

## 24.2 Проведення досліду

Необхідні реактиви і лабораторне устаткування:

- 1 Електрична трубчаста піч.
- 2 Реостат для регулювання температури печі.
- 3 Амперметр на 10...15 А.
- 4 Термопара з мілівольтметром.
- 5 Фарфорова трубка.
- 6 Фарфорові човники.
- 7 Прилад АН–7529.
- 8 Скляний електрод (вимочити в 0,1 н розчині HCl протягом 8 годин).
- 9 Каломельний електрод

Аналізи проводять в умовах:

- а) температура в робочій зоні печі – 1200 – 1300°C;

- б) час прогріву вимірювального блока – не менше 30 хвилин;
- в) наважка проби –  $0,500 \pm 0,05$  г;
- г) плавень – оксид міді  $0,500 \pm 0,1$  г;
- д) витрата кисню  $0,7 \pm 0,1$  л/хв.

1 Приготовляють 1...3 прожарені фарфорові човники, які містять лише плавень (холості проби), та 2...3 наважки зразка, що аналізується, з плавленем. Величини наважок записують, а наважки акуратно висипають у попередньо прожарені фарфорові човники. У човники з наважками додають рівномірним шаром  $0,5 \dots 1,0$ г плавню.

2 Встановлюють на індикаторі «Наважка» значення наважки зразка. Встановлення маси провадиться за допомогою десятиох кнопок перемикача «Встановлення маси». Для цього натискають кнопку «Скидання», а потім набирають 4 цифри значення маси, починаючи зі старшого розряду.

3 Відчиняють затвор трубки печі і вміщують човник з наважкою у трубку за допомогою гачка. Човник всувають доти, поки край човника не стане яскраво освітленим, що свідчить про влучення лодочки у робочу зону печі.

4 Відлік показань за індикатором «% С» роблять після закінчення горіння наважки зразка з плавленем і стабілізації показань індикатора.

5 Відчиняють затвор трубки і витягають човник. Закривають затвор трубки.

6 Повторюють всі попередні дії для наступного зразка.

### **24.3 Порядок оформлення звіту**

1 Коротко записати виконання досліду.

2 Записати вміст вуглецю в сплаві за показаннями приладу % C =

3 Порівняти знайдений результат з дійсним значенням вмісту вуглецю, знайти абсолютну та відносну помилки.

#### 24.4 Контрольні питання

- 1 Як чавун та сталь різняться за вмістом вуглецю?
- 2 В яких формах вуглець може міститися в чавунах та сталях?
- 3 На чому засновано визначення вмісту вуглецю в металевих сплавах?
- 4 Які реакції відбуваються в поглинальному розчині під час поглинання вуглекислого газу?
- 5 У чому полягає роль хлориду стронцію в поглинальному розчині?
- 6 Які процеси відбуваються на електродах автоматичного аналізатора АН-7529 в процесі кулонометричного титрування?
- 7 У чому полягає принцип кулонометричного титрування?

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бalezин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии: Учеб. пособие.–М.: Просвещение, 1980 – 271 с.
- 2 Голиков В.А. Руководство по физической химии : Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1988. – 383с.
- 3 Практические работы по физической химии : Учеб. пособие/ Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – СПб.: Профессия,2002. – 384 с.
- 4 Практикум по физической химии/ Под ред. В.В.Буданова, Н.К.Воробьева. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
- 5 Киреев В.А. Курс физической химии. - М.: Химия, 1975. –776с.
- 6 Воробьев Н.К. и др. Практикум по физической химии. - М.:Госхимиздат, 1950. – 186 с.
- 7 Бурмистрова О.А. и др. Практикум по физической химии. - М.: Высш.шк., 1963. – 260с.
- 8 Васильев В.П. Аналитическая химия. – М.: Высш. шк., 1989. – Ч.1. 319с.– 1989. Ч.2. – 383 с.
- 9 Основы аналитической химии. Практическое руководство/ В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др.; Под ред. Ю.А.Золотова. – М.:Высш. шк., 2001. – 463 с.
- 10 Алексеев В. Н. Курс аналитической химии. – М.: Химия, 1974. –504 с.
- 11 Посыпайко В.И. Аналитическая химия и технический анализ. –М.: Высш.школа, 1979.–384 с.
- 12 Руководство по аналитической химии / Под ред. Клячко Ю.А. М.: Химия, 1975.- 462 с.
- 13 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии.- 4-е изд., перераб. и доп.- М.: Химия, 1971.- 271 с.
- 14 Анализ цветных металлов и сплавов/Степин В.В., Силаева Е.В., Курбатова В.И. и др.- 2-е изд., перераб. и доп.- М.:Металлургия,1974.- 208 с.

*Навчальне видання*

**ПОЛЯКОВ Олександр Єлисейович**

**АВДЄЄНКО Анатолій Петрович**

**КУЗНЄЦОВ Андрій Андрійович**

**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ З ДИСЦИПЛІНИ  
«ФІЗИЧНА ХІМІЯ ТА АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ  
МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА»**

**для студентів металургійних  
спеціальностей**

Редактор І. І. Дьякова

Оригінал-макет О. П. Ордіна

Підпис. до друку Формат 60×84/16

Папір газетний. Різогр. друк. Ум. др. ар. Обл.-вид. арк..

Тираж 150 прим. Зам №

Видавець і виготівник

«Донбаська державна машинобудівна академія».

Свідотцтво про внесення суб'єкта видавничої

справи до державного реєстру

серії ДК № 1633 від 24.12.2003 р.

ДДМА. 84313, м. Краматорськ, вул. Шкадінова, 72