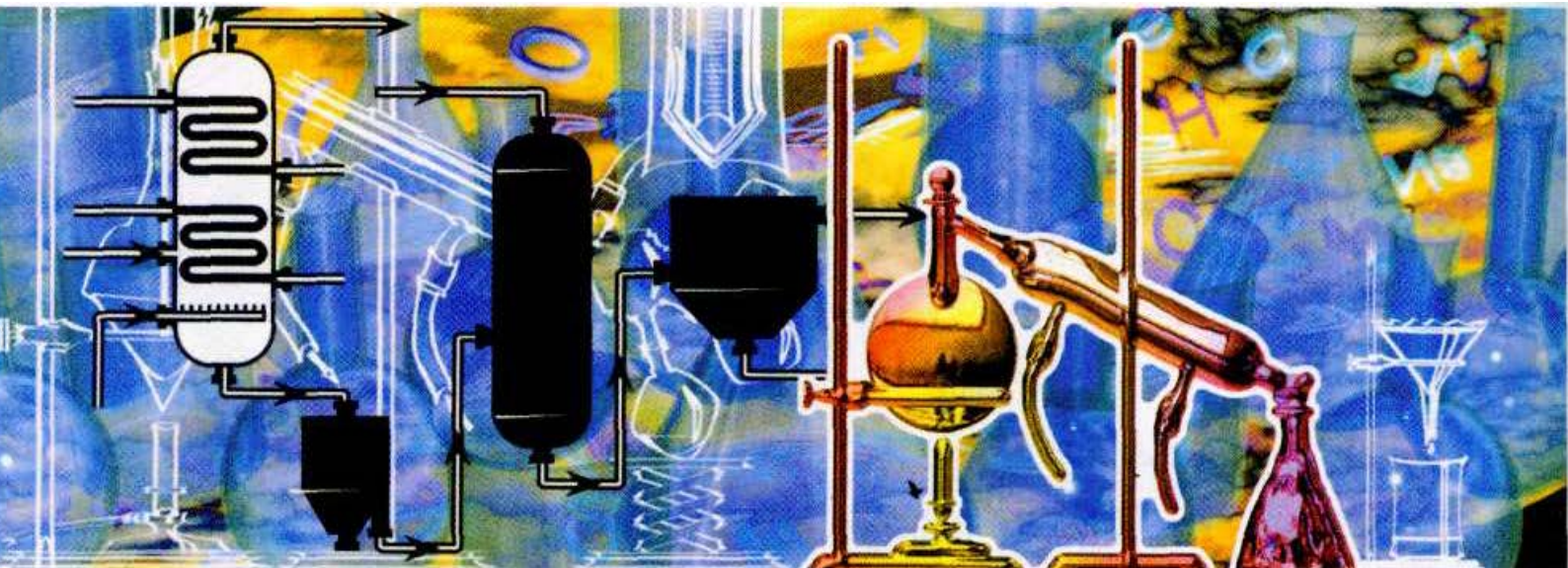


**Богатиренко В.А**

# **ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ**



**МЕТОДИЧНІ МАТЕРІАЛИ  
до лабораторних робіт**

**Київ – 2015**

МІНІСТЕРСТВО НАУКИ І ОСВІТИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені М. П. Драгоманова

Інститут природничо-географічної освіти та екології  
Кафедра хімії

# **ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ**

**МЕТОДИЧНІ МАТЕРІАЛИ**  
**до лабораторних робіт**  
для студентів спеціальності 6.040101 «Хімія\*»  
Курс 3, семестр 5

**Київ – 2015**

**Богатиренко В. А. Термодинаміка і кінетика хімічних процесів: методичні матеріали до лабораторних робіт для студ. спец. «Хімія\*».– К. : НПУ імені М. П. Драгоманова, 2015. – 160 с.**

Методичні матеріали містять вказівки до виконання лабораторних робіт, вибір яких відповідає першій частині загального теоретичного курсу фізичної хімії згідно з програмою, затвердженою для підготовки бакалаврів спеціальності 0401 «Хімія\*» в НПУ імені М. П. Драгоманова. Перша частина курсу включає два модуля: термодинаміка хімічних процесів та кінетика хімічних реакцій.

До кожної роботи коротко представлено теоретичний матеріал, обсяг якого полегшує студенту розуміння основ досліджуваного процесу і принципу використовуваного методу, що особливо важливо, якщо виконання роботи передуватиме розгляду відповідних питань у лекціях. Для виконання експериментального дослідження, аналізу результатів проведених досліджень і формулювання висновків пропонується певний алгоритм дій. Кожна робота завершується сформованими питаннями і завданнями, опрацювання яких сприяє кращому засвоєнню теоретичного матеріалу під час самопідготовки.

## ПЕРЕДМОВА

*Фізична хімія – це наука, що вивчає закономірності хімічних процесів і хімічних явищ, які пояснюються і кількісно описуються на основі фундаментальних положень фізики з використанням математичного апарату. Об'єктами фізичної хімії є будь-які системи, у яких можуть відбуватись хімічні або фізико-хімічні перетворення, що супроводжуються переходом енергії хімічного процесу в будь-які інші види енергії – теплову, електричну, променисту та ін..*

До головних завдань фізичної хімії можна віднести вивчення та пояснення основних закономірностей, що визначають спрямованість і швидкість перебігу хімічних процесів залежно від впливу на них середовища, домішок, випромінювання тощо, а також умови отримання максимального виходу необхідних продуктів. Для сучасної фізичної хімії центральною є проблема встановлення зв'язку між будовою речовини та її реакційною здатністю.

Базою фізичної хімії є два основні теоретичні методи – термодинамічний і молекулярно-кінетичний. Термодинамічний метод застосовується для розв'язання проблеми спрямованості хімічних реакцій і фізико-хімічних процесів, процесів фазової рівноваги. Метод молекулярно - кінетичної теорії враховує властивості систем як сукупності безлічі частинок, на основі яких дозволяє встановити механізм перебігу процесів та залежність швидкості їх перебігу від різних чинників. Саме тому в курсі фізичної хімії першими модулями є термодинамічна характеристика хімічних та фізико-хімічних процесів (модуль I) і кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій (модуль II).

Методичні вказівки містять лабораторні роботи з фізичної хімії, що виконуються студентами III курсу спеціальності «Хімія\*» у процесі вивчення предмета. На лабораторних заняттях студенти опановують методи експериментальних досліджень, закріплюють теоретичні знання, аналізують отримані на практичних заняттях результати. У кожній лабораторній роботі викладаються завдання, поставлені перед студентом, принцип використовуваного методу, хід роботи, пропонується проаналізувати результати проведених досліджень і зробити висновки, для чого представлені відповідні алгоритми. У кінці кожної роботи сформовані питання і завдання, вирішення яких спрямоване на краще засвоєння теоретичного матеріалу під час самопідготовки.

У методичних матеріалах узагальнено багаторічний досвід проведення лабораторних робіт з фізичної хімії на кафедрі хімії Інституту природничо-географічної освіти та екології НПУ імені М. П. Драгоманова.

## ЗМІСТ

<b>Передмова</b>	<b>3</b>
<b>Зміст</b>	<b>4</b>
<b>1. Термодинамічна характеристика: хімічних реакцій, фізико-хімічних процесів, процесів фазової рівноваги</b>	<b>5</b>
1.1. Визначення теплового ефекту реакції нейтралізації	6
1.2. Визначення теплового ефекту гідратування	23
1.3. Визначення теплоти утворення твердого розчину з двох твердих компонентів	31
1.4. Термодинаміка стану рівноваги однокомпонентних систем	40
1.5. Термодинаміка стану рівноваги двокомпонентних систем	47
1.6. Рівновага гомогенної хімічної реакції в розчині	57
<b>2. Кінетична характеристика перебігу хімічних реакцій</b>	<b>68</b>
2.1. Вивчення швидкості хімічної реакції	69
2.2. Визначення порядку хімічної реакції каталітичного розкладу гідроген пероксиду	78
2.3. Визначення константи швидкості та енергії активації реакції інверсії сахарози	90
2.4. Гомогенний каталіз. Інгібування каталітичних процесів	111
<b>Додаток</b>	<b>130</b>
<b>Літературні джерела</b>	<b>157</b>

## **ТЕРМОДИНАМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА:**

- ✓ **ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ**
- ✓ **ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ**
- ✓ **ПРОЦЕСІВ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ**

# ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РЕАКЦІЇ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ

## Лабораторна робота № 1

<b>Завдання до роботи</b>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Вивчити і визначити графічно зміну температури в ході реакцій нетралізації – хімічних реакцій, що відбуваються у водних розчинах.</li><li>2. Зробити порівняння термометрів у певному інтервалі температур. У разі необхідності виправити показання термометра, який використовується для вимірювання температури розчину лугу.</li><li>3. Визначити сталу калориметра за методом калориметрії.</li><li>4. Визначити тепловий ефект реакцій нейтралізації при взаємодії нітратної і ацетатної кислот з розчином лугу.</li><li>5. Визначити ентальпію дисоціації слабкої кислоти.</li></ol>
<b>Об'єкти</b>	Калій хлорид, розчини: NaOH, HNO <sub>3</sub> і CH <sub>3</sub> COOH з молярною концентрацією $C(X) = 1$ моль/л.
<b>Лабораторне обладнання</b>	Посудина Дьюара, термометр Бекмана, мішалка, штатив, мірний циліндр, терези, порцелянова ступка.

### Теоретична підготовка до роботи

---

#### **Закон Гесса (1836) – закон термохімії:**

Тепловий ефект прямої реакції чисельно дорівнює і протилежний за знаком тепловому ефекту зворотної реакції.

---

#### **Наслідки закону термохімії:**

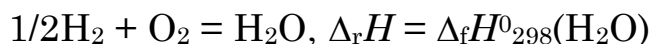
1. *Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху процесу, а визначається тільки початковим (вихідним) і кінцевим станами системи.*
2. *Тепловий ефект багатостадійного процесу в цілому дорівнює сумі теплових ефектів усіх стадій.*

Рівняння хімічних реакцій разом з тепловими ефектами називаються **термохімічними рівняннями**.

Тепловий ефект утворення 1 моля складної речовини з простих, взятих в стійких агрегатних станах при стандартних умовах перийнято за **стандартну ентальпію утворення речовини**

$$\Delta_f H^0_{298} (X).$$

Наприклад:



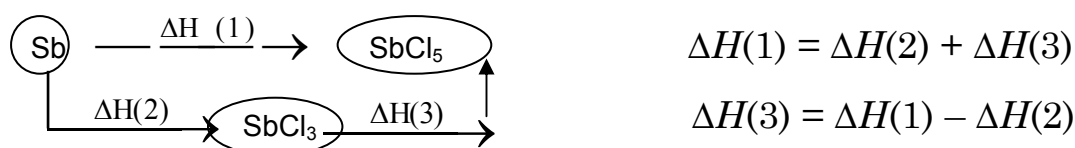
$$\Delta_f H^0_{298} (\text{H}_2\text{O}_{(p)}) = - 285,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^0_{298} (\text{H}_2\text{O}_{(r)}) = - 241,8 \text{ кДж/моль}.$$

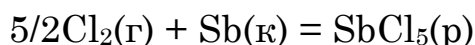
Чим більш негативним є значення  $\Delta_f H^0_{298}$ , тим більше енергії виділяється при утворенні даної речовини і тим більше енергії потрібно затратити, щоб розкласти цю речовину.

**Стандартна ентальпія утворення простих речовин, взятих у стійкому за стандартних умов агрегатному стані, прийнята за нуль:  $\Delta_f H^0_{298}$  (простої речовини) = 0**

Закон Гесса дозволяє проводити з рівняннями хімічних реакцій певні алгебраїчні дії – додавання або віднімання. Шляхом їх комбінацій можна визначити тепловий ефект проміжної хімічної реакції, величина якого невідома (або його неможливо експериментально визначити) з ряду причин. Наприклад, окиснення стибію хлором може відбуватися в одну або дві стадії за схемою:



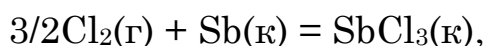
Тепловий ефект утворення 1 моля складної сполуки  $\text{SbCl}_5(p)$  з простих речовин за рівнянням реакції



дорівнює стандартній ентальпії утворення  $\text{SbCl}_5(p)$ , взятій з довідника. Тобто:

$$\Delta_r H^0_{298}(1) = \Delta_f H^0_{298}(\text{SbCl}_5(p)) = -437 \text{ кДж/моль}.$$

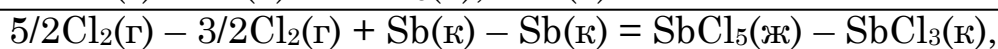
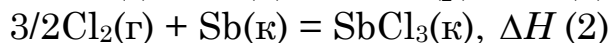
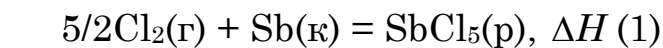
Аналогічно тепловий ефект утворення 1 моля складної сполуки  $\text{SbCl}_5(p)$  з простих речовин за рівнянням реакції



становить  $\Delta_r H^0_{298}(2) = \Delta_f H^0_{298}(\text{SbCl}_3(к)) = -381,2 \text{ кДж/моль}.$



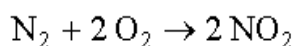
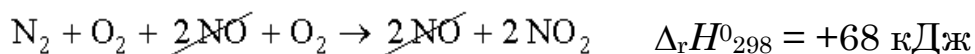
Алгебраїчна різниця двох рівнянь хімічних реакцій відповідає різниці їх теплових ефектів:



$$\Delta H^0_{298}(3) = \Delta H^0_{298}(\text{SbCl}_5(\text{ж})) - \Delta H^0_{298}(\text{SbCl}_3(\text{к})) = -437 - (-381,2) = -55,8 \text{ кДж/моль.}$$

Отже, на підставі властивості адитивності, можливо оперувати рівняннями хімічних реакцій, а також відомими їх тепловими ефектами, як з алгебраїчними рівняннями.

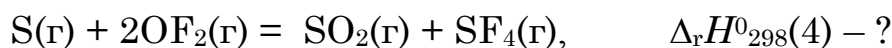
Наведемо деякі приклади. Горіння азоту з утворенням нітроген(IV) оксиду відбувається у дві послідовні стадії:



Використовуючи теплові ефекти наступних реакцій



можна знайти тепловий ефект реакції

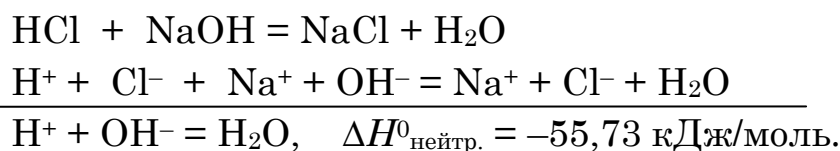


$$\Delta_r H^0_{298}(4) = \Delta_r H^0_{298}(1) + \Delta_r H^0_{298}(3) - \Delta_r H^0_{298}(2) = +848 \text{ кДж.}$$

### Теплові ефекти реакцій нейтралізації

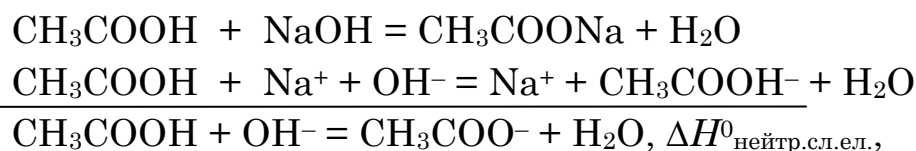
Тепловий ефект реакції нейтралізації одного моля еквівалента кислоти одним молем еквівалента основи при стандартних умовах (тиск 101,3 кПа,  $T = 298 \text{ К}$ ) прийнято за **стандартну ентальпію нейтралізації** ( $\Delta H^0_{\text{нейтр.}}$ )

Якщо в реакції беруть участь тільки сильні електроліти, то тепловий ефект реакції нейтралізації одного еквівалента сильної кислоти одним еквівалентом лугу при стандартних умовах називають **сталюю нейтралізацією**:

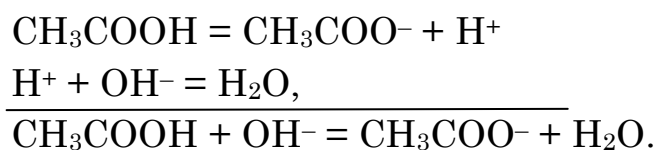


Тобто, стала нейтралізації визначається за скороченим йонно-молекулярним рівнянням  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  з розрахунку на утворення 1 моль води. Ця величина не залежить від природи сильних електролітів.

Якщо в реакції беруть участь сильний і слабкий електроліти



то стандартна ентальпія нейтралізації одного моля слабого електроліту ( $\Delta H^0_{\text{нейтр.сл.ел.}}$ ) сильним електролітом визначається за рівнянням, яке враховує теплові ефекти двох паралельних процесів – дисоціацію слабого електроліту ( $\Delta H^0_{298, \text{дис.}}$ ) і його нейтралізацію (як сильного електроліту –  $(-55,73 \text{ кДж})$ ):



Тому:

$$\Delta H^0_{298, \text{нейтр.}} (\text{CH}_3\text{COOH}) = \Delta H^0_{298, \text{дис.}} + (-55,73).$$

У загальному вигляді:

$$\Delta H^0_{298, \text{нейтр.}} = \Delta H^0_{298, \text{дис.}} (\text{сл.ел.}) + (-55,73),$$

Теплоту нейтралізації ( $\Delta H_{\text{нейтр.}}$ ) і теплоту дисоціації слабого електроліту ( $\Delta H_{\text{дис.}}$ ) можна визначити також, проводячи такі реакції:

- |      |   |     |   |
|------|---|-----|---|
| I.   | 1) $\text{KOH} + \text{HNO}_3$            | IV. | 1) $\text{KOH} + \text{HCl}$              |
|      | 2) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HNO}_3$  |     | 2) $\text{KOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$  |
| II.  | 1) $\text{NaOH} + \text{HNO}_3$           | V.  | 1) $\text{NaOH} + \text{HCl}$             |
|      | 2) $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ |     | 2) $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ |
| III. | 1) $\text{NaOH} + \text{HCl}$             | VI. | 1) $\text{KOH} + \text{HNO}_3$            |
|      | 2) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$    |     | 2) $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ |

**Метод калориметрії.** Експериментально величину теплового ефекта визначають у калориметрі, схема якого наведена на рисунку 9. У простих випадках калориметр є посудиною Дьюара або тонкостінним металевим стаканом, наповненим рідиною (зазвичай водою) і забезпечений мішалкою і термометром. Прилад побудований так, що у формі теплоти можна визначити ту кількість

енергії, яка виділяється при хімічній реакції. Проводячи в такому калориметрі процес, тепловий ефект якого потрібно виміряти, спостерігають викликану цим процесом зміну температури калориметра.

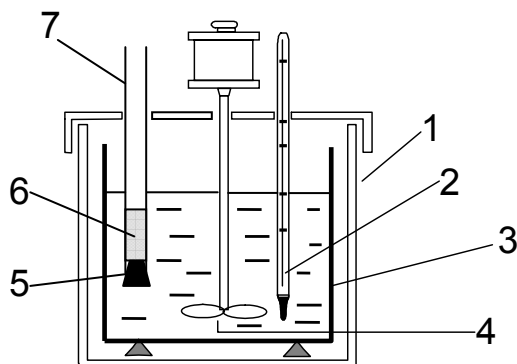


Рис. 1. Джеймс Дьюар, шотландський фізик і хімік (1842 – 1923).

Рис. 2. Схема калориметра: 1 – зовнішня посудина; 2 – термометр; 3 – калориметричний стакан; 4 – мішалка; 5 – гумова пробка; 6 – досліджувана речовина; 7 – ампула з речовиною.

У методі калориметрії прийнято, що:

- ☑ величина  $Q$  має знак «+», коли температура калориметра збільшується (екзотермічний процес). Нагрівання, яке реєструється термометром, свідчить про те, що у калориметрі проводять процес, пов'язаний із зменшенням внутрішньої енергії або ентальпії тіл даної системи – тому  $\Delta H < 0$ ;
- ☑ відповідно величина  $Q$  має знак «-», коли температура калориметра зменшується. Тоді процес у калориметрії є ендотермічним і  $\Delta H > 0$ .

Коли результати калориметричних вимірювань потрібно виразити як зміну внутрішньої енергії ( $\Delta U$ ) або ентальпії ( $\Delta H$ ) процесу, проведеного в калориметрі, то величину  $Q$  (тепло, одержане калориметром у досліджуваному процесі) необхідно брати з протилежним знаком.

$$\Delta H = -Q.$$

Для розрахунків використовують **основне калориметричне рівняння**:

$$\Delta H = K \cdot \Delta T,$$

де  $K$  – константа калориметра. Її визначають з врахуванням маси та теплоємності всіх частин калориметра. Тому рівняння має вид:

$$\Delta H = (m_p \cdot C_p + m_c \cdot C_c) \cdot \Delta T,$$

де  $m_p$ ,  $m_c$  – маси досліджуваного розчину и внутрішньої скляної колби калориметра, кг;  $C_p$ ,  $C_c$  – теплоємності відповідно досліджуваного розчину й скла, кДж/(кг·К) [питомі теплоємності скла ( $C_{ст} = 0,753$  Дж/г·К) і води ( $C_{води} = 4,184$  Дж/г·К)];  $\Delta H$  – тепловий ефект реакції (кДж),  $\Delta T$  – різниця температур, К:

$$\Delta T = T_{кін.} - T_{поч.}$$

Між двома стаканами розміщують пробкові прокладки. Для спрощення можна не враховувати теплоємність склянки. Тоді

$$\Delta H = m_p \cdot C_p \cdot \Delta T.$$

За тепловим ефектом реакції теплоту нейтралізації кислоти з розрахунку на її еквівалент визначають за формулою:

$$\Delta H_{298, \text{експ.}}^{\circ} = \frac{\rho_{\text{р-ну солі}} \cdot (V_k + V_l) \cdot C_p \cdot \Delta T}{C_{\text{екв.к-ти}} \cdot V_{\text{кислоти}}},$$

де  $C_{\text{екв.}} = C(1/zX)$  – молярна концентрація еквівалента кислоти X;  $\Delta H$  – теплота нейтралізації, кДж/моль.

**Стала калориметра (K).** Усі частини калориметра, між якими відбувається розподіл тепла, що виділяється або поглинається (калориметрична посудина, рідина, інші частини калориметра), об'єднують назвою «калориметрична система».

Тепловою константою калориметричної системи (K) називається кількість теплоти, необхідну для нагрівання всіх частин калориметра на 1 °С. Якщо вимірювання температури проводиться у градусах Міжнародної температурної шкали, то поняття «теплове значення» і «теплоємність» калориметра збігаються.

Температура простору, що оточує калориметр, має бути визначеною і по можливості близькою до температури калориметра; швидкість обертання мішалки має бути постійною протягом досліду, випаровування калориметричних рідини – по можливості зменшено.

Солі для визначення сталої калориметра	KCl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl
Теплота розчинення, Q <sub>p</sub> (кДж/моль)	-17,51	-25,82	-34,99	-15,02

## ОСНОВНІ ЕТАПИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

### I. ПІДГОТОВЧИЙ ЕТАП

Операція	Кількість речовин, їх характеристика	Особливості проведення процесу
1. Чисту й висушену сіль KCl ретельно розтирають у ступі.	$m(\text{KCl}) = 2,5 \text{ г};$	А. Сіль зважується з точністю до 0,0002 г. Б. Залежність питомої теплоти розчинення KCl від температури в інтервалі від 10 до 30 °C розраховується з формули: $\Delta H_t = 79,9 - 0,924 \cdot t$ [кал/г], де: – $t$ – середня температура дослідів: $t_{\text{cp}} = 0,5 \cdot (t_1 + t_2)$ , °C; – 1 кал/моль = 4,18 Дж/моль.
2. Готують водні розчини речовин: NaOH, HCl, HNO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH.	$C(\text{NaOH}) = 1 \text{ моль/л},$ $C(\text{HNO}_3) = 1 \text{ моль/л}$ $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1$ моль/л	

### II. ПОСЛІДОВНІСТЬ ОПЕРАЦІЙ ЕКСПЕРИМЕНТУ

#### 1. *Визначення сталої калориметра*

Сталу калориметра (теплоємність калориметричної системи) визначають, проводячи в калориметре процес, тепловий ефект якого точно відомий. Як еталон використовується, наприклад, хімічно чистий калій хлорид.

**ПОЧАТКОВИЙ ПЕРІОД.** У внутрішній стакан калориметра наливають 100 мл дистильованої води (кількість води визначається розміром калориметра – рівень води має бути на 2-3 см нижче від краю посудини). У стакан вставляють мішалку і термометр. Постійно перемішуючи воду почекаати близько 10 хв для урівнювання температури всіх частин калориметра.

*При перемішуванні мішалка не повинна торкатися частин калориметра і термометра; температура води в калориметрі не повинна відрізнятися від температури кімнати більш, ніж на 1,0 °C.*

Включити секундомір і, продовжуючи рівномірно помішувати вміст калориметра мішалкою, на протязі чотирьох хвилин кожні 30 с

фіксувати температуру води (температура може залишатися постійною або рівномірно змінюватися залежно від співвідношення температур калориметра і навколишнього середовища).

**ГОЛОВНИЙ ПЕРІОД.** Не вимикаючи секундомір, швидко внести в реакційну склянку наважку калій хлориду і продовжувати інтенсивно перемішувати вміст склянки для повного розчинення солі.

**ЗАКЛЮЧНИЙ ПЕРІОД.** Через 2 хв після внесення КСІ і утворення розчину калій хлориду (з моменту початку дослідження проходить  $\tau = 6$  хв) знову починають фіксувати показання термометра кожні 30 секунд ще в продовж 4 хв.

## 2. *Визначення зміни температури в процесі нейтралізації кислот* $\text{HNO}_3$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$ лугом $\text{NaOH}$ .

**ПОЧАТКОВИЙ ПЕРІОД.** В один калориметричний стакан (внутрішній стакан) поміщають 48 мл розчину кислоти.

В іншій калориметричний стакан поміщають 52 мл розчину  $\text{NaOH}$ . Невеликий надлишок лугу необхідний для того, щоб при зливанні розчинів відбулася повна нейтралізація кислоти.

*При нейтралізації сульфатної кислоти використовують розчин  $\text{NaOH}$ , молярна концентрація якого вдвічі більше ( $C(\text{NaOH}) = 2$  моль/л).*

Вичікують близько 10 хв для урівнювання температури всіх частин калориметрів. Включивши секундомір і рівномірно помішуючи вміст калориметрів мішалкою, протягом 4 хв кожні 30 с фіксують температуру обох розчинів.

**ГОЛОВНИЙ ПЕРІОД.** Не вимикаючи секундомір, швидко виймають пробірку з розчином лугу з калориметра і при інтенсивному перемішуванні доливають луг до розчину кислоти, що знаходиться в іншому калориметрі. Не припиняючи перемішування вичікують дві хвилини.

**ЗАКЛЮЧНИЙ ПЕРІОД.** Через 2 хв після зливання розчинів (з моменту включення секундоміра  $\tau = 6$  хв) знову починають фіксувати показання термометра кожні 30 секунд ще протягом 4 хв.

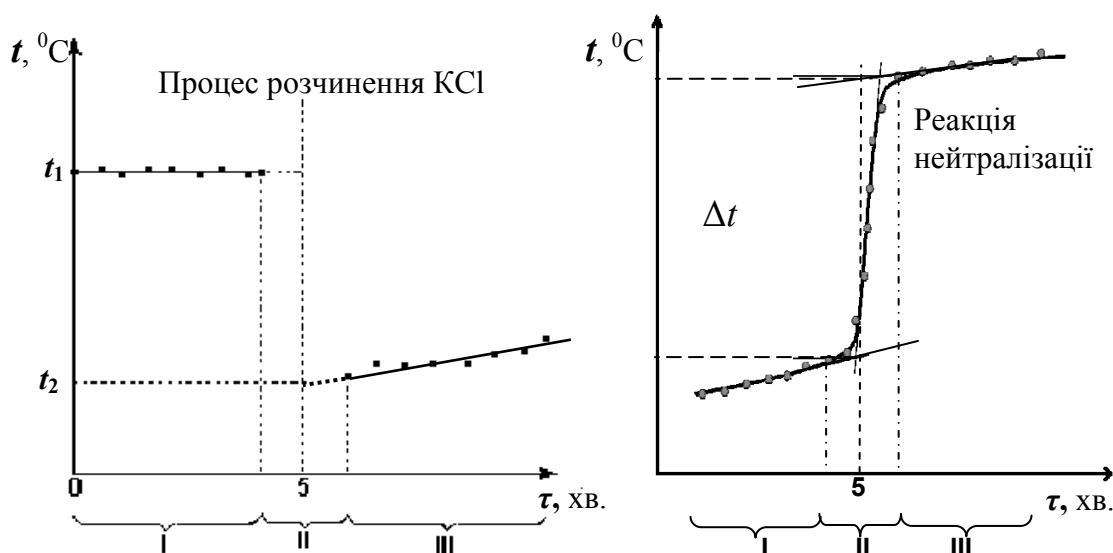
## ОФОРМЛЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

1. Записати результати експерименту в таблицю за формою:

№ опыта		I. ПОЧАТКОВИЙ ПЕРІОД	II. ГОЛОВНИЙ ПЕРІОД	III. ЗАКЛЮЧНИЙ ПЕРІОД
1. KCl	$t$ , МИН			
	$t$ , °C			
2. HNO <sub>3</sub> ,	$t$ , МИН			
	$t$ , °C			
4. CH <sub>3</sub> COOH	$t$ , МИН			
	$t$ , °C			

2. Визначити графічно зміну температури  $\Delta t$  при розчиненні калій хлориду і в досліджуваних процесах нейтралізації кислот.

Для розрахунку зміни температури будують графік залежності температури від часу на міліметровому папері.



**Рис.3.** Графічне визначення зміни температури в ході калориметричного процесу: I - початковий період; II - головний період; III - заключний період.

Проводять прямі лінії через експериментальні точки, отримані для початкового та заключного періодів. Екстраполюють ці прямі на середину головного періоду ( $\tau = 5$  хв). Відстань між точками перетину буде дорівнювати зміні температури в процесі  $\Delta t = t_2 - t_1$ .

Якщо розчини кислоти і лугу в момент зливання мали різні температури, то початкову температуру дослідження обчислюють за правилом адитивності:

$$t_1 = \frac{m_k \cdot t_k + m_{ш} \cdot t_{ш}}{m_k + m_{ш}}$$

де температура  $t_1$  відповідає тій, яка встановилася б при змішуванні розчинів кислоти і лугу, якби змішування не супроводжувалося тепловим ефектом.

Оскільки температури розчинів кислот і лугу в ході початкового періоду вимірювались різними термометрами, перед побудовою графіка необхідно порівняти показання "кислотного" і "лужного" термометрів і при необхідності внести в величину температури розчину лугу поправку на різницю показань термометрів (перерахувати температуру розчину лугу на показання "кислотного" термометра).

Для порівняння термометрів їх скріплюють один з одним гумкою, закріплюють в штативі і поміщають в стакан об'ємом 1 л, наповнений водою, температура якої має бути приблизно на 1 °С нижче, ніж найнижча з температур кислоти і лугу до їх зливання. При постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки воду нагрівають зі швидкістю нагріву приблизно 0.1 град/хв; при цьому через кожну 1 хв фіксують показання обох термометрів. Порівняння термометрів проводиться до температури, яка приблизно на 1 °С перевищує найвищу температуру, зареєстровану в ході калориметричного процесу. Результати записують в таблицю:

Температура, °С	KCl	HNO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH
$t_0$ .			
$t_1$			
$\Delta t = t_1 - t_0$			
$\Delta t_{cp}$ .			

4. Обчислити теоретичне значення теплового ефекту розчинення калій хлориду (кДж/моль), користуючись формулою:

$$\Delta H_t = 79,9 - 0,924 \cdot t \text{ [кал/г]}.$$

3. Обчислити сталу калориметра ( $K$ ) за формулою:

$$K = \frac{\Delta H \cdot n}{\Delta t},$$

де  $\Delta H$  – обчислений молярний інтегральний тепловий ефект розчинення калій хлориду при даній температурі;  $n$  – кількість KCl, взята для розчинення (моль);  $\Delta t$  – зміна температури калориметра, знайдена графічним методом.



5. Обчислити теплові ефекти реакцій нейтралізації нітратної та ацетатної кислот.

а). Аналітично  $\Delta H^0_{298, \text{нейтр.}}$  визначають за відомими значеннями теплоємності розчинів солей, що утворюються в результаті реакцій нейтралізації, з використанням рівняння:

$$\Delta H^0_{298, \text{експ.}} = \frac{\rho_{\text{р-ну соли}} \cdot (V_{\text{к}} + V_{\text{л}}) \cdot C_{\text{р}} \cdot \Delta t}{C_{\text{екв.к-ти}} \cdot V_{\text{кислоти}}}$$

де  $\Delta t$  – зміна температури калориметра, знайдена графічним методом (густина розчинів прийняти за одиницю або взяти з таблиці). Для розрахунків використати значення теплоємності отриманого розчину солі:

Таблиця 1

Теплоємності розчинів солей, що утворюються в результаті реакцій нейтралізації та густини найбільш розбавлених розчинів солей

№ п/п	Формула солі	Питома теплоємність ( $C_p$ , кДж/(К·кг)) розчину 1 моля солі в $n$ молях води ( $P = 1$ атм.):				Густина розчину $\rho$ , г/л
		$n = 25$	$n = 50$	$n = 100$	$n = 200$	
1	NaCl	3,68	3,90	4,03	4,11	1020,6
2	NaNO <sub>3</sub>	3,61	3,84	3,98	4,08	1026,4
3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,43	3,67	4,02	4,08	1060,0
4	CH <sub>3</sub> COONa	—	3,93	4,04	4,11	1018,6
5	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	3,68	3,89	4,03	4,11	1014,7
6	NH <sub>4</sub> Cl	3,67	3,92	4,04	4,11	1006,5
7	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,36	3,68	3,9	4,11	1036,0

б). графічно  $\Delta H^0_{298, \text{нейтр.}}$  визначають, використовуючи експериментально одержану константу приладу  $K$ :

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta t}{n},$$

де  $\Delta H$  – молярний інтегральний тепловий ефект реакції нейтралізації кислот;  $K$  – константа калориметра,  $n$  – кількість кислоти (моль);  $\Delta t$  – зміна температури калориметра, знайдена графічним методом.

6. Обчислити тепловий ефект дисоціації слабкого електроліту, використовуючи обчислені значення теплового ефекту нейтралізації слабкого електроліту аналітичним методом і методом калориметрії:

$$\Delta H^0_{298, \text{дис. (сл.ел.)}} = \Delta H^0_{298, \text{нейтр.}} + 55,73.$$

7. Обчислити відносну похибку дослідів.

8. Результати записати в таблицю за формою:

Формула солі	Стала нейтралізації,	$\Delta H^0_{298}$ , дисоціації слабого електроліту, (кДж/моль)	$\Delta H^0_{298}$ , нейтралізації (кДж/моль)		Похибка досліду
			аналітична	графічна	

9. Для формулювання висновків дати відповіді на питання:

- ✓ Як змінюється температура в процесі реакції?
- ✓ Реакція нейтралізації є ендо- або екзотермічною?
- ✓ Яка величина теплового ефекту реакції нейтралізації:  $\Delta H > 0$  або  $\Delta H < 0$ ?
- ✓ Пояснити, які процеси визначають величину теплового ефекту реакції між сильними електролітами та реакції між сильним і слабким електролітами.
- ✓ Як можна експериментально визначити тепловий ефект процесу дисоціації слабого електроліту?
- ✓ Як обчислити теоретичне значення сталої нейтралізації?

### Контрольні питання

1. Що називають тепловим ефектом реакції?
2. Закон Гесса. Формулювання закону та його наслідків.
3. Що спільного і чим відрізняються між собою поняття теплота і робота?
4. За яких умов тепловий ефект хімічної реакції чисельно дорівнює зміні ентальпії?
5. Фізичний зміст поняття стандартна ентальпія утворення речовини.
6. Чому ентальпія нейтралізації сильних кислот і лугів однакова для різних кислот і лугів, а ентальпія нейтралізації слабких кислот і основ залежить від природи реагуючих речовин?

### Задачі

1. Атомні теплоємності Феруму, Нікелю, Мангану та Карбону при 298 К відповідно дорівнюють 25,0; 26,1; 26,3 й 8,54 Дж/(моль·К). Визначити *питому теплоємність* сталі, що містить 0,6 % Карбону, 25 % Нікелю і 5 % Мангану, прийнявши, що теплоємність сталі є адитивною функцією складу.

2. Розрахувати *середню питому ізохорну теплоємність* водню в інтервалі температур від 300 до 1200 К. Коефіцієнти рівняння  $C_p = f(t)$  взяти з таблиці.
3. Знайти значення *середньої мольної теплоємності* водню при постійному тиску в інтервалі температур від 300 до 500 К. Коефіцієнти рівняння  $C_p = f(t)$  взяти з таблиці.
4. Середнє значення мольної теплоємності метану при постійному об'ємі виражається рівнянням
 
$$\bar{C}_v = 6,01 + 37,33 \cdot 10^{-3} T - 5,71 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$
 Знайти значення *істинної мольної ізобарної теплоємності* метану при 600 К.
5. Розрахувати кількість тепла, необхідного для нагрівання 40 м<sup>3</sup> газу від 300 до 600 К. Склад газу: азоту – 65 %; кисню – 30 %; вуглекислого газу – 5 %. Коефіцієнти рівняння  $C_p = f(t)$  для газів взяти з таблиці.
6. Визначити *середню мольну теплоємність* вуглекислого газу при постійному об'ємі в інтервалі температур від 300 до 1000 К. Коефіцієнти рівняння  $C_p = f(t)$  для газів взяти з таблиці.
7. Визначити *роботу, необхідну для ізотермічного стиснення* 2 кг водню при температурі 298 К від тиску  $1,013 \cdot 10^5$  Па до  $1,013 \cdot 10^6$  Па.
8. Визначити *роботу адіабатичного розширення* 5 молів водню від 20 до 200 літрів. Початкова температура газу 300 К. Мольна ізобарна теплоємність водню дорівнює 28,83 Дж/моль·К.
9. Розрахувати *зміну внутрішньої енергії* системи при випаровуванні 14,4 кг води, що має температуру 300 К. Теплота випаровування води дорівнює 40842 Дж/моль. Об'ємом рідини в порівнянні з об'ємом пари знехтувати.
10. 100 літрів вуглекислого газу знаходяться при температурі 298 К і тиску  $1,013 \cdot 10^5$  Па. Після нагрівання при постійному тиску газ розширився і зайняв об'єм рівний 2 м<sup>3</sup>. Визначити *кількість теплоти і роботу* процесу, якщо середня ізохорна мольна теплоємність газу дорівнює 29,0 Дж/моль·К.
11. Розрахувати *зміну внутрішньої енергії та ентальпії* при нагріванні від 300 до 500 К системи, що містить 2 молі водню і

- 3 моля азоту. Коефіцієнти рівняння теплоємності як функції температури для газів взяти в таблиці.
12. Знайти *кількість теплоти*, необхідну для плавлення 8 кг заліза, що має температуру 298 К. Температура плавлення заліза 1812 К, теплота плавлення 15500 Дж/моль. Коефіцієнти рівняння  $C_p = f(t)$  для газів взяти з таблиці.
  13. Обчислити *кількість теплоти*, необхідну для нагрівання суміші речовин від 300 до 500 К. Суміш має склад ( $\omega$ , %): 40 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і 60 %  $\text{FeO}$ . Коефіцієнти рівняння  $C_p = f(t)$  для газів взяти з таблиці.
  14. Знайти *кількість теплоти*, що 10 м<sup>3</sup> димового газу, що має температуру 500 К при тиску  $1,013 \cdot 10^5$  Па, якщо температура навколишнього середовища 300 К. Склад димового газу (за об'ємом, %):  $\text{CO}_2$  – 10,  $\text{H}_2$  – 10,  $\text{H}_2\text{O}$  (пара) – 15,  $\text{N}_2$  – 65. Коефіцієнти рівняння  $C_p = f(t)$  для газів взяти з таблиці.
  15. Розрахувати *кількість теплоти*, необхідну для плавлення 1 кг алюмінію, що має температуру 298 К. Температура плавлення алюмінію 931,5 К. Теплота плавлення – 387 Дж/г. Коефіцієнти рівняння  $C_p = f(t)$  для газів взяти з таблиці.
  16. Визначити *роботу розширення* 2,58 кг повітря при нагріванні від 273 до 576 К при тиску  $1,013 \cdot 10^5$  Па. Густина повітря 1,29 кг/м<sup>3</sup>.
  17. В резервуарі ємністю 2 м<sup>3</sup> при 300 К і тиску  $0,5 \cdot 10^5$  Па міститься метан. Розрахувати *кількість теплоти*, яку необхідно надати газу, щоб його тиск став рівним  $2 \cdot 10^5$  Па. Коефіцієнти рівняння  $C_p = f(t)$  для газів взяти з таблиці.
  18. Знайти *зміну внутрішньої енергії* системи, якщо газ поглинає 1000 Дж тепла, розширюючись від 5 до 25 літрів при тиску  $1,013 \cdot 10^5$  Па.
  19. Обчислити *роботу стиснення і кінцевий тиск* 28 кг азоту, взятого при тиску  $1,013 \cdot 10^5$  Па і ізотермічно стисненого до об'єму 6,56 м<sup>3</sup> при  $T = 400$  К.
  20. 30 м<sup>3</sup> газу стискають адіабатично від  $1,013 \cdot 10^5$  Па до  $2,279 \cdot 10^5$  Па. Визначити *роботу стиснення і кінцевий об'єм* газу, якщо  $\gamma = 2$ .
  21. Змішали 2 г водню і 16 г кисню. Їх питомі ізобарні теплоємності дорівнюють 14,3 і 0,91 Дж/г·К відповідно. Розрахувати *втрату*

- тепла при охолодженні суміші на 500 градусів при постійному об'ємі.
22. 20 м<sup>3</sup> газу стискають ізотермічно при T = 298 К від 1,013·10<sup>5</sup> Па до 1,013·10<sup>6</sup> Па. Знайти роботу стиснення і кінцевий об'єм газу.
  23. При 300 К газ ізотермічно розширюється від 2 до 10 м<sup>3</sup>, поглинаючи 4,014·10<sup>5</sup> Дж тепла. Обчислити число молей газу, що бере участь в реакції.
  24. Визначити роботу випаровування 1,8 кг води при нормальній температурі кипіння. Об'ємом рідини в порівнянні з об'ємом пари знехтувати.
  25. Обчислити кількість теплоти, необхідну для нагрівання 100 кг FeO від 300 до 1000 К. Коефіцієнти рівняння  $C_p = f(t)$  для газів взяти з таблиці.
  27. Визначити роботу адіабатичного розширення 10 молей кисню від 20 до 100 літрів. Початкова температура газу 300 К. Середня мольна ізобарна теплоємність кисню дорівнює 29,37 Дж/моль·К.
  28. Що називається стандартною ентальпією (теплотою) утворення сполуки? Для якої речовини стандартна ентальпія утворення дорівнює нулю: а) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; б) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; в) O<sub>2</sub>; г) CaCO<sub>3</sub>; д) O<sub>3</sub>.
  26. Вибрати рівняння реакції, тепловий ефект якої є стандартною ентальпією утворення сполуки ( $\Delta_r H = \Delta_f H^0(X)$ ):
    - а) CaO<sub>(кр)</sub> + CO<sub>2(г)</sub> = CaCO<sub>3(кр)</sub>;
    - б) C<sub>(кр)</sub> + 2Cl<sub>2(г)</sub> = CCl<sub>4(г)</sub>;
    - в) CF<sub>4(г)</sub> = C<sub>(кр)</sub> + 2F<sub>2(г)</sub>;
    - г) Cu<sub>2</sub>S<sub>(кр)</sub> + 2O<sub>2(г)</sub> = 2CuO<sub>(кр)</sub> + SO<sub>2(г)</sub>.
  27. При розкладанні 0,5 моль CO<sub>2</sub> на прості речовини поглинається 196,7 кДж теплоти. Визначити стандартну ентальпію утворення CO<sub>2</sub> (кДж/моль).
  28. Взначити стандартну зміну ентальпії в реакціях:
    - а) 4NH<sub>3(г)</sub> + 5O<sub>2(г)</sub> = 4NO<sub>(г)</sub> + 6H<sub>2</sub>O<sub>(п)</sub>;
    - б) Fe<sub>2</sub>O<sub>3(кр)</sub> + 3CO<sub>(г)</sub> = 2Fe<sub>(кр)</sub> + 3CO<sub>2(г)</sub>;
    - в) 3CH<sub>4(г)</sub> + CO<sub>2(г)</sub> + 2H<sub>2</sub>O<sub>(п)</sub> = 4CO<sub>(г)</sub> + 8H<sub>2(г)</sub>.
  38. При проведенні реакції між 100 мл розчину гідроксиду натрію і 50 мл хлоридної кислоти з молярними концентраціями відповідно 1 та 1,5 моль/л, температура рідини піднялася на 6,67 °С. Розрахувати тепловий ефект реакції нейтралізації, для

чого прийняти, що густини розчинів дорівнюють 1 г/мл, а їх питома теплоємність 4,18 Дж/г·К. Написати термохімічне рівняння реакції. Пояснити, як зміниться тепловий ефект реакції, якщо хлоридну кислоту замінити нітратною або ацетатною.

Для розв'язування задач потрібно знати:

Таблиця 2

Атомні теплоємності  $C_a$  твердих і рідких речовин, Дж/(моль · К)

Елементи	C	H	N	B	Be	O	Si	F	S	P	Інші елементи
$C_i$ твердих речовин	7,54	9,63	11,3	11,72	15,91	16,75	20,1	20,93	22,61	23,02	25,94–26,78
$C_i$ рідких речовин	11,72	18,0	—	19,68	—	25,12	24,28	29,31	30,98	29,31	33,47

Таблиця 3

Значення групових інкриментів, Дж/(моль · К)

Група	Температура, °C					
	-25	0	25	50	75	100
-H	12,56	13,4	14,65	15,5	16,75	18,85
-CH <sub>3</sub>	38,52	39,99	41,66	43,54	45,95	48,6
-CH <sub>2</sub> -	27,22	27,63	28,26	29,1	29,94	30,98
-CH	20,94	23,86	24,91	25,75	26,59	27,62
C	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37
-C≡C-	46,06	46,06	46,06	46,06	46,06	46,06
-O-	28,89	29,31	29,73	30,15	30,57	30,98
-CO- (кетон)	41,87	42,71	43,54	44,38	45,22	46,06
-OH	27,22	33,5	43,96	52,34	61,76	71,18
-COO-	56,52	57,78	59,04	61,13	63,22	64,9
-COOH	71,18	74,11	78,72	83,74	90,02	94,21
-NH <sub>2</sub>	58,62	58,62	62,81	66,99	66,99	66,99
-NH-	51,08	51,08	51,08	51,08	51,08	51,08
-N=	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37
-CN	56,11	56,52	56,94	56,94	56,94	56,94
-NO <sub>2</sub>	64,48	64,9	65,74	66,99	68,25	68,25
-NH-NH-	79,55	79,55	79,55	79,55	79,55	79,55
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (феніл)	108,86	113,05	117,24	123,52	129,8	136,08
-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (нафтіл)	180,04	184,23	188,42	196,79	205,16	213,54
-F	24,28	24,28	25,12	25,96	27,01	28,26
-Cl	28,89	29,31	29,73	30,15	30,77	31,4
-Br	35,17	35,59	36,01	36,43	37,26	38,1
-I	39,36	39,78	40,4	41,03	41,03	41,03
-S-	37,26	37,68	38,52	39,36	39,36	39,36

а) Молярна теплоємність (кал/(моль · К)) газоподібних алканів (від 400 до 800 К),:

$$C_p = 4,0 + 1,3n + 0,012nT$$

або

$$C_p = 2,56 + 0,51n + (0,0013n^2 + 0,0044n - 0,00065nt + 0,00495t - 0,0057),$$

де  $n$  – число атомів Карбону в молекулі ( $n \geq 3$ );  $t$  – число атомів Гідрогену в молекулі;  $T$  – температура, К.

б) Теплоємність органічних сполук – рідин за методом Міссенара

$$C = \frac{\sum n_i \cdot \xi_i}{M(X)}$$

де  $M(X)$  – молярна маса сполуки,  $\xi_i$  – груповий інкримент  $i$ -ї групи Дж/(моль · К),  $n_i$  – число відповідної групи.

в) Питома теплоємність (Дж/(кг·К)) сплавів, шлаків, скла, твердих розчинів:

$$C = \frac{w_1 C_1 + w_2 C_2 + \dots}{100}, \text{ Дж/(кг · К)},$$

де  $w_1, w_2$  – масові частки компонентів, %;  $C_1, C_2$  – їх питомі теплоємності компонентів, Дж/(кг · К).

г) Наближена мольна теплоємність хімічної сполуки (метод Коппа)

$$M(X) \cdot C(X) = n_1 \cdot C_{a1} + n_2 \cdot C_{a2} + n_3 \cdot C_{a3} + \dots$$

де  $M(X)$  – молярна маса сполуки,  $n$  – число атомів певного елемента, що входить до складу сполуки,  $C_{a1}, C_{a2}, C_{a3}$  – питомі атомні теплоємності відповідних елементів Дж/(К·кг).

д) Питома теплоємність водних розчинів, Дж/(К·кг):

для розбавлених розчинів,  $w < 0,2$

$$C = 4190 \cdot (1 - w);$$

для концентрованих розчинів,  $w > 0,2$

$$C = C_{б/в} \cdot w + 4190 \cdot (1 - w),$$

де  $C_{б/в}$  – питома теплоємність безводної розчиненої речовини, Дж/(К·кг).

**ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ  
ПРОЦЕСУ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ  
Лабораторна робота № 2**

<b>Завдання до роботи</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Вивчити і визначити графічно зміну температури в ході калориметричних процесів.</li> <li>2. Визначити сталу калориметра та теплотою розчинення <math>KNO_3</math>.</li> <li>3. Визначити теплоту розчинення солей <math>CuSO_4</math> та <math>CuSO_4 \cdot 5H_2O</math>.</li> <li>4. Визначити тепловий ефект процесу утворення кристалогідрату з безводного купрум(II) сульфату (ентальпію гідратоутворення).</li> </ol>
<b>Об'єкти</b>	Калій нітрат $KNO_3$ , безводний купрум(II) сульфат $CuSO_4$ , кристалогідрат – купрум(II) сульфат пентагідрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .
<b>Лабораторне обладнання</b>	Калориметр, термометр Бекмана, мішалка, штатив, мірний циліндр, терези, порцелянова ступка.

**Теоретична підготовка до роботи**

**Стандартна ентальпія розчинення** ( $\Delta H^0_{\text{розч.}}(X)$ ) – це тепловий ефект розчинення одного моля речовини (X) у нескінченно розбавленому розчині при стандартних умовах. Стандартна ентальпія розчинення речовини дорівнює алгебраїчній сумі стандартних ентальпій її дисоціації і гідратації:

$$\Delta H^0_{\text{розч.}}(X) = \Delta H^0_{\text{дис.}}(X) + \Delta H^0_{\text{гідр.}}(X).$$

**Стандартна ентальпія термодинамічної дисоціації** складної речовини на прості речовини ( $\Delta H^0_{\text{дис.}}$ ) дорівнює стандартній ентальпії її утворення, взятій з протилежним знаком:

$$\Delta H^0_{\text{дис.}}(X) = - \Delta_f H^0_{298}(X).$$

**Стандартна ентальпія гідратації** ( $\Delta H^0_{\text{гідрат.}}$ ) одного моля сполуки (електроліту) дорівнює алгебраїчній сумі стандартних ентальпій утворення гідратованих іонів ( $\Delta_f H^0_{\text{йона, аq}}$ ), на які вона повністю розпадається в розчині під дією молекул розчинника:

$$\Delta H^0_{\text{гідр.}}(X) = - \sum n_i \Delta_f H^0_{298}(\text{йон, аq}).$$

**Стандартна ентальпія гідратоутворення речовини** ( $\Delta H^0_{\text{гідр./утв.}}$ ) – це тепловий ефект процесу приєднання до одного молю



безводної солі відповідної кількості кристалізаційної води з утворенням стійкого кристалогідрату при стандартних умовах.

Стандартну ентальпію гідратуутворення визначають експериментально при порівнянні стандартних ентальпій розчинення безводної сполуки та її кристалогідрату. Наприклад, безводний купрум(II) сульфат ( $\text{CuSO}_4$ ) утворює кристалогідрат ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – купрум(II) сульфат пентагідрат). Розчинення цих сполук у воді можна представити схемою 3:

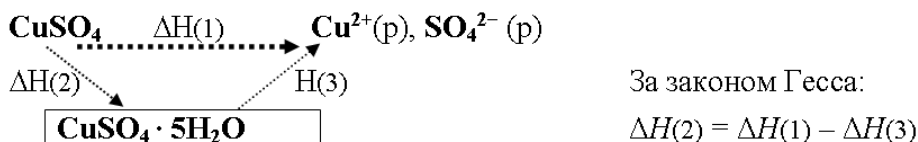
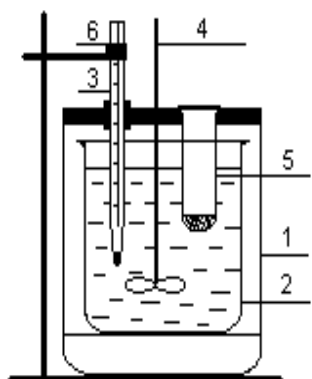


Схема 1. Послідовні етапи розчинення купрум(II) сульфату у воді.

**Стандартна ентальпія гідратуутворення** – визначається як різниця між стандартними величинами ентальпії розчинення безводної речовини і ентальпії розчинення кристалогідрату:

$$\Delta H^0_{\text{гідр./утв.}}(\text{X}) = \Delta H^0_{\text{раств.}}(\text{X}) - \Delta H^0_{\text{розч.}}(\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}).$$



Тепловий ефект процесу визначають в калориметрі (робота № 1, рис.4).

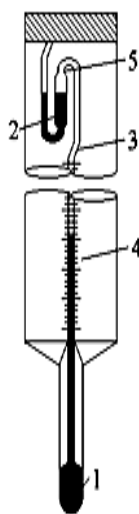
Рис.4. Схема калориметра

1 – зовнішній стакан; 2 – внутрішній стакан; 3 – термометр Бекмана; 4 – мішалка; 5 – пробірка с речовиною; 6 – гумова прокладка.

Якщо різниця температур ( $\Delta T$ ), яка визначається методом калориметрії є досить малою, то використовують термометр Бекмана.

За термометром Бекмана визначають не абсолютне, а відносне значення температури. У верхній частині термометра є додатковий резервуар, в який по тонкому капіляру може бути переведена частина ртуті з основного резервуара. Шкала такого термометра охоплює інтервал температур в 5-6 градусів і ціна поділки відповідає  $0,01^\circ$ . Шкала термометра має лише умовний характер, і для переведення різниці температур, визначеної за термометром, до

дійсного значення різниці температур необхідно ввести поправку на «значення градуса». Ця поправка зазвичай дається в паспорті термометра для різних інтервалів температур (тобто для різних наповнень ртуттю резервуара).



**Рис.5. Термометр Бекмана:** 1 – нижній резервуар; 2 – верхній резервуар; 3 – капіляр; 4 – шкала; 5 – місце сполучення капіляру з верхнім резервуаром.

Температура досліду при роботі з відкритим калориметром залежить від температури кімнати в момент досліду.

Стала калориметра або теплоємність калориметра визначається в даній роботі за відомим значенням стандартного теплового ефекта розчинення  $KNO_3$ :

$$\Delta H^0_{\text{розч.}}(KNO_3) = +35,62 \text{ кДж/моль.}$$

## ОСНОВНІ ЕТАПИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТА

### I. ПІДГОТОВЧИЙ ЕТАП

Операція	Кількість речовин, їх характеристика	Особливості проведення процесу
1. а. Чисті і висушені солі $KNO_3$ і $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ попередньо ретельно розтирають у ступці і зважують. б. Чистий, висушений і прожарений $CuSO_4$ попередньо ретельно розтирають у ступці і зважують.	$m(KNO_3) = 3,13 \text{ г};$ $\nu(KNO_3) = 0,03 \text{ моль}$ $m(CuSO_4) = 5 \text{ г};$ $\nu(CuSO_4) = 0,03 \text{ моль}$	<b>А.</b> Наважки солей зважуються з точністю до 0,0002 г. <b>Б.</b> За тепловим ефектом розчинення $KNO_3$ визначається константа приладу. <b>В.</b> $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ зважують з розрахунку на 5 г сухої безводної солі $CuSO_4$
2. Мірним цилиндром відмірюють дистильовану воду.	$V = 500 \text{ мл}$	Кількість води визначається розміром калориметра - рівень води має бути нижче від краю посудини на 2-3 см.
3. Воду вливають у внутрішній стакан калориметра, вставляють мішалку і термометр Бекмана (він не повинен торкатися стінок калориметра).		Під час перемішування мешалка не повинна торкатися частин калориметра і термометра; температура води в калориметрі не повинна відрізнятися від температури кімнати більш, ніж на $1,0^\circ \text{C}$ .

*Усі частини калориметра мають прийняти однакову температуру в результаті встановлення теплової рівноваги.*

## II. ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТА

**ПОЧАТКОВИЙ ПЕРІОД.** Перші 10 відліків температури складають «початковий період» досліду і показують «хід» температури калориметра, тобто, зміну його температури з часом до початку теплового процесу в калориметрі. Він має бути постійним – різниця між послідовними відліками не повинна відрізнятись більш, ніж на 0,001-0,002°.

У разі непостійності ходу температури дослід слід припинити і виявити причину, яка викликає це явище.

Протягом 5-10 хвилин *через кожні 30 секунд* записують показання по термометру Бекмана.

**ГОЛОВНИЙ ПЕРІОД** починається з того моменту, коли сіль  $KNO_3$  (або  $CuSO_4$ , або  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) всипають в калориметр. Він зазвичай триває 3-4 хв.

<p>☉ У першому досліді в калориметр вносять наважку <math>KNO_3</math>.</p> <p>☉ У другому і третьому – <math>CuSO_4</math> та <math>CuSO_4 \cdot 5H_2O</math> відповідно.</p>	<p><i>При інтенсивному перемішуванні розчину</i></p>
<p><b><i>Продовжують фіксувати зміну температури калориметра через кожні 30 секунд.</i></b></p>	

Велика тривалість досліду вказує або на погане перемішування розчину, або на недостатнє подрібнення солі. Головний період досліду слід вважати закінченим, коли зміна температури з часом стає постійною.

**ЗАКЛЮЧНИЙ ПЕРІОД.** Після завершення головного періоду проводять ще 10 відліків температури – це і є «заключний період» досліду. Після закінчення експерименту прилад розбирають і миють.

## ОФОРМЛЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

1. Результати експеримента записати в таблицю за формою:

№ досліду		ПОЧАТКОВИЙ ПЕРІОД				ГОЛОВНИЙ ПЕРІОД				ЗАКЛЮЧНИЙ ПЕРІОД			
1. $KNO_3$	$t$ , хв												
	$t$ , °C												
2. $CuSO_4$	$t$ , хв												
	$t$ , °C												
3. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$t$ , хв												
	$t$ , °C												

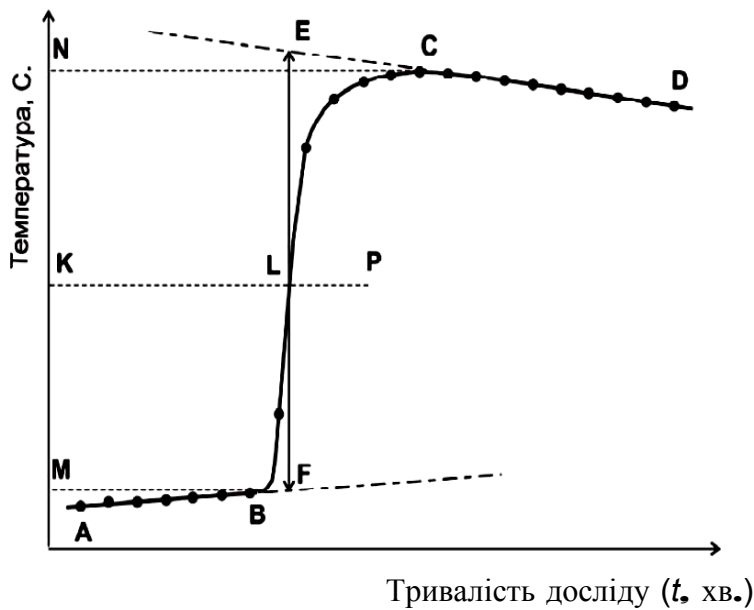
2. Обчислити сталу калориметра ( $K$ ) за формулою:

$$K = \frac{\Delta H \cdot n}{\Delta t},$$

де  $\Delta H$  – молярний інтегральний тепловий ефект розчинення калій нітрату при даній температурі;  $n$  – кількість  $\text{KNO}_3$ , взята для розчинення (моль);  $\Delta t$  – зміна температури калориметра, знайдена графічним методом (пункт 3).

3. У кожному з трьох дослідів графічним методом знайти  $\Delta t$ .

Для знаходження  $\Delta t$  на міліметровому папері в масштабі 1 хв – 1 см на осі абсцис відкладається час ( $t$ ), а на осі ординат – температура; вибір масштабу залежить від величини  $\Delta t$  (рис. 6).



На графіку відрізок АВ відповідає початковому періоду, ВС – головному, CD – кінцевому.

Рис. 6. Зміна температури в ході процесу.

Щоб визначити дійсну зміну температури  $\Delta t$ , що не обумовлена тепловим обміном, який відбувається протягом головного періоду, будують лінію FE. Для того, щоб знайти положення лінії FE потрібно на осі ординат побудувати спочатку точки М і N – значення температур, відповідно, початку і кінця головного періоду. Потім на осі ординат знаходять точку К, яка є рівновіддаленою від точок М і N. З точки К будують пряму KP, яка є паралельною осі абсцис. Перетинанням цієї прямої з кривою ВС знаходять точку L, через яку проводять вертикальну пряму паралельно осі ординат.

Далі будують лінії, які є продовженням відрізків АВ і CD експериментальної кривої до їх перетину з вертикальною прямою FE. Відрізок FE і буде дійсним значенням зміни температури системи, тобто такою зміною, яка супроводжувала б досліджуваний процес в умовах, що виключають втрати тепла в навколишнє середовище.

4. *Обчислити тепловий ефект розчинення кожної солі за основним рівнянням калориметрії:*

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta t}{n},$$

де  $\Delta H$  – мольний інтегральний тепловий ефект розчинення солі при даній температурі;  $K$  – константа калориметра,  $n$  – кількість  $\text{CuSO}_4$  або  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (моль), взята для розчинення;  $\Delta t$  – зміна температури калориметра, знайдена графічним методом.

5. *Обчислити тепловий ефект процесу гідратоутворення:*

$$\Delta H^0_{\text{гідр./утв.}}(\text{X}) = \Delta H^0_{\text{розч.}}(\text{X}) - \Delta H^0_{\text{розч.}}(\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}).$$

6. *Висновки:*

- ✓ Порівняти експериментальні дані з табличними та розрахувати відносну похибку досліду.
- ✓ Дати пояснення отриманим значенням теплот розчинення  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і величини теплоти гідратації  $\text{CuSO}_4$ .

### **Контрольні питання**

1. Поняття: термодинамічна система. Ізольована, замкнута і відкрита системи. Стан системи, термодинамічні параметри, екстенсивні й інтенсивні параметри. Функції стану. Внутрішня енергія, теплота, робота. Формулювання і математичний вираз першого закону термодинаміки.
2. Обчислення теплоти і роботи в різних процесах. Взаємозв'язок ізобарного й ізохорного теплових ефектів.
3. Закон Гесса, його термодинамічне обґрунтування. Стандартний тепловий ефект хімічної реакції, стандартна теплота утворення і згоряння хімічної сполуки. Розрахунок теплового ефекту

хімічної реакції за стандартними теплотами утворення і згоряння.

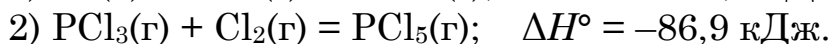
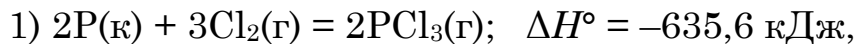
4. Теплоємність істинна і середня. Зв'язок між теплоємностями, визначеними при сталому тиску і сталому об'ємі.
5. Закон і рівняння Кірхгофа, інтегрування рівняння Кірхгофа. Застосування рівняння Кірхгофа для розрахунку теплових ефектів хімічних реакцій при різних температурах.
6. Зміна теплоємності в ході реакції в деякому інтервалі температур менше нуля. Як змінюється тепловий ефект цієї реакції при підвищенні температури в даному інтервалі температур.

### Задачі

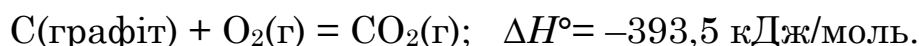
1. Розрахувати ентальпію гідратації натрій сульфату, якщо відомо, що розчинення 1 моль натрій сульфату супроводжується виділенням 2,3 кДж теплоти, а розчинення 1 моль гідратованого натрій сульфату  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – поглинанням 79,4 кДж теплоти.
2. Теплоти розчинення  $\text{SrCl}_2$  і  $\text{SrCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  складають відповідно – 47,7 і 31 кДж. Розрахувати ентальпію гідратації стронцій хлориду.
3. При згорянні 9,3 г фосфору виділяється 229,5 кДж теплоти. Розрахувати стандартну ентальпію утворення фосфор(V) оксиду.
4. Використовуючи табличні термохімічні дані, обчислити зміну ентальпії реакцій:  
$$4 \text{KClO}_4(\text{к}) \rightarrow \text{KCl}(\text{к}) + 3 \text{KClO}_3(\text{к}),$$
$$2 \text{KClO}_3(\text{к}) \rightarrow 3 \text{O}_2(\text{г}) + 2 \text{KCl}(\text{к}),$$
$$\text{KClO}_4(\text{к}) \rightarrow 2 \text{O}_2(\text{г}) + \text{KCl}(\text{к}),$$
5. Обчислити стандартну ентальпію утворення кристалічного кальцій фосфату, якщо відомо, що при згорянні 12 г кальцію виділяється 190,48 кДж, при згорянні 6,2 г фосфору – 154,66 кДж, а при взаємодії 168 г кальцій оксиду з фосфор(V) оксидом – 670,89 кДж теплоти.
6. При взаємодії 10 г кальцію з киснем виділилося 160 кДж тепла. Обчислити кількість кальцій оксиду (моль), що

утворюється, і стандартну ентальпію утворення CaO (кДж / моль)

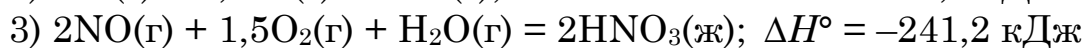
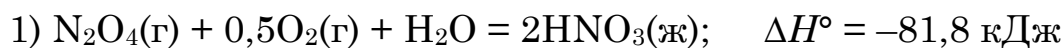
7. Визначити ентальпію розкладання  $\text{PCl}_3$  (кДж/моль) на прості речовини і стандартну ентальпію утворення  $\text{PCl}_5$  за термохімічними рівняннями:



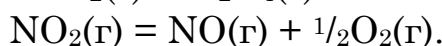
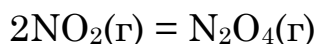
8. При спалюванні 1,2 кг низькосортного вугілля, що містить домішки, виділилося 31480 кДж тепла. Обчислити масу Карбону у вугіллі (кг) та масову частку домішок у вугіллі (%), користуючись термохімічним рівнянням горіння вугілля:



9. За термохімічними рівняннями реакцій

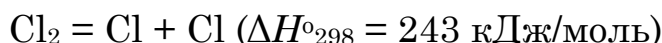
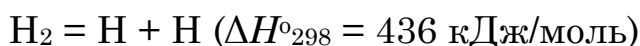


обчислити ентальпії (кДж) реакцій:



10. Скільки енергії потрібно затратити для розкладання 9 г води на водень і кисень у стандартних умовах?

11. Відомі стандартні ентальпії реакцій:



Стандартна ентальпія утворення HCl дорівнює  $-92$  кДж/моль.

Обчислити енергію зв'язку в молекулі HCl.

12. Використовуючи термохімічні рівняння реакцій



обчислити  $\Delta H^\circ_{298}$  для реакції:



# ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ УТВОРЕННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ З ДВОХ ТВЕРДИХ КОМПОНЕНТІВ

## Лабораторная работа № 3

<b>Завдання до роботи</b>	1. Визначити графічно зміну температури при розчиненні KCl та твердого розчину KCl · KBr. 3. Визначити сталу калориметра за методом калориметрії. 4. Визначити тепловий ефект процесу утворення твердого розчину (сплаву) KCl-KBr
<b>Об'єкти</b>	Наважки солі KCl та сплаву KCl-KBr
<b>Лабораторне обладнання</b>	Калориметр, термометр Бекмана, мішалка, штатив, мірний циліндр, терези, порцелянова ступка.

### Теоретична підготовка до роботи

Тверді розчини можуть утворюватись при кристалізації рідких розплавів або при розчиненні газів у твердих речовинах. Найбільш поширеним типом твердих розчинів є розчини заміщення. При утворенні твердих розчинів заміщення атоми «розчиненого» елемента заміщують в деяких вузлах решітки атоми «елемента – розчинника» (рис. 7, а). Вони утворюються, якщо мають: а) радіуси, що відрізняються між собою не більше, ніж на 15 %; б) речовини мають однотипні кристалічні решітки; в) елементи характеризуються близькими значеннями електронегативності. Необхідною умовою утворення твердих розчинів є також і певна схожість хімічних властивостей речовин.

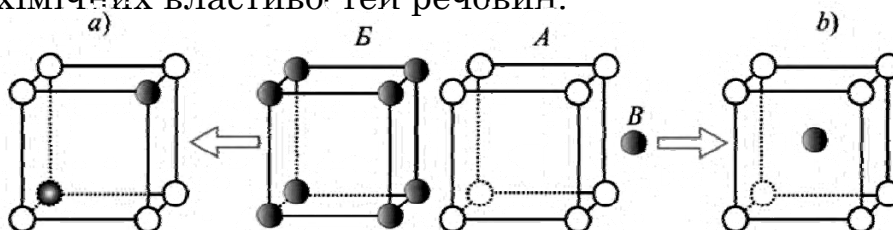


Рис. 7. Схеми утворення розчинів заміщення (а) і впровадження (б).

Якщо розмір частинок одного з компонентів не перевищує  $\frac{1}{3}$  від розміру частинок іншого, то можливе утворення твердих розчинів впровадження (рис. 7, б) шляхом проникнення менших за розміром частинок у міжвузловий простір кристалічної решітки, утвореної більш великими частинками. Тверді розчини впровадження



утворюються, наприклад, при спільній кристалізації заліза і вуглецю, при адсорбції деякими металами водню та інших неметалів (бору, азоту).

Речовини, що утворюють тверді гомогенні системи при будь-якому співвідношенні компонентів (тобто необмежено розчині один в одному), зустрічаються рідко (зазвичай це тверді розчини заміщення). Речовини, які практично повністю не розчинні один в одному в твердому стані, також не поширені. Найчастіше спостерігається обмежена взаємна розчинність речовин.

Так, бромід і хлорид Калія необмежено розчинні один в одному, як у рідкому, так і в твердому станах. Діаграма плавкості цієї системи представлена на рис.8.

Оцінити характер взаємодії речовин у твердому розчині дозволяють величина і знак теплового ефекту при утворенні твердого розчину з індивідуальних кристалічних речовин ( $\Delta H_{\text{тв.р}}$  – ентальпія змішування).  $\Delta H_{\text{тв.р}}$  характеризує різницю в енергіях зв'язків атомів один з одним в твердому розчині та індивідуальних фазах. Вона може мати знак «+» або «-».

Зазвичай утворення твердих розчинів (AB) з суміші індивідуальних речовин (A+B) є процесом ендотермічним і  $\Delta H_{\text{тв.р}} > 0$ . Ендотермічний ефект пов'язаний з затратою енергії на

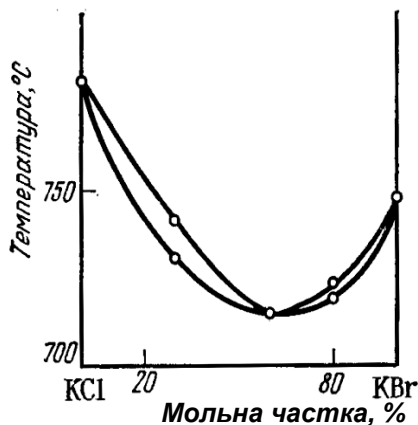


Рис. 8. Діаграма стану KCl-KBr.

деформацію кристалічної структури при порушенні її ідеальності у результаті появи в регулярних позиціях структури атомів іншого розміру (не має значення – більших або менших за розмірами) та / або іншого їх ступеня окиснення. Тобто,  $\Delta H_{\text{тв.р}} > 0$  є свідченням того, що енергія хімічних зв'язків в твердому розчині є меншою, ніж в індивідуальних речовинах.

Екзотермічний ефект утворення твердих розчинів  $\Delta H_{\text{тв.р}} < 0$  свідчить про те, що в структурі кристалічної решітки присутні певні складні ефекти (наприклад, утворення проміжної сполуки – доломіту  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  в системі  $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ ). Але найбільш ймовірно, що такий результат є помилковим.

Ідеальний розчин утворюється без поглинання і виділення теплоти і об'єм розчину дорівнює сумі об'ємів компонентів.

Чим більше  $\Delta H_{\text{тв.р.}}$ , тим більші труднощі виникають при утворенні твердого розчину і більш ймовірним стає їх розпад. Здебільшого величина  $\Delta H_{\text{тв.р.}}$  є незначною і становить  $\sim 4,18$  кДж/моль.

Ентальпію утворення твердого розчину  $\Delta H_{\text{тв.р.}}$  з кристалічних компонентів у калориметрах звичайного типу безпосередньо визначити неможливо, оскільки швидкість перебігу процесу є надзвичайно малою.

Проте, метод калориметрії можна застосувати для непрямого визначення  $\Delta H_{\text{тв.р.}}$ . Для цього потрібно попередньо приготувати твердий розчин (при високій температурі) і визначити теплоти розчинення твердого розчину (АВ) і механічної суміші того ж складу (А+В). За законом Гесса

$$\Delta H_{\text{тв.р.}} = \Delta H_{\text{А+В}} - \Delta H_{\text{АВ}},$$

де  $\Delta H_{\text{тв.р.}}$  – тепловий ефект утворення твердого розчину АВ;  $\Delta H_{\text{АВ}}$  – тепловий ефект розчинення твердого розчину АВ;  $\Delta H_{\text{А+В}}$  – тепловий ефект розчинення механічної суміші. Тепловий ефект розчинення механічної суміші можна обчислити за формулою:

$$\Delta H_{\text{А+В}} = (n_{\text{А}} \cdot \Delta H_{\text{А}} + n_{\text{В}} \cdot \Delta H_{\text{В}}) \cdot \frac{1}{n_{\text{А}} + n_{\text{В}}},$$

де  $\Delta H_{\text{А}}$  – молярний тепловий ефект розчинення А;  $\Delta H_{\text{В}}$  – молярний тепловий ефект розчинення В;  $n_{\text{А}}$  – кількість речовини А (моль);  $n_{\text{В}}$  – кількість речовини В (моль).

## ОСНОВНІ ЕТАПИ ЕКСПЕРИМЕНТА

### I. ПІДГОТОВЧИЙ ЕТАП

Операція	Кількість речовин	Особливості проведення процесу
Чисту й висушену сіль КСІ ретельно розтирають у ступі.	$m(\text{КСІ}) = 7$ г;	Для встановлення сталої калориметра
Приготування <b>твердих розчинів</b> КСІ-КВr .	Наприклад: $V(\text{H}_2\text{O}) = 10$ мл $m(\text{КСІ}) = 2,5$ г; $m(\text{КВr}) = 4$ г Тоді:	<i>Спосіб 1.</i> Водний розчин солей упарюють досуха на водяній бані. Сухий залишок є твердим розчином.
		<i>Спосіб 2.</i> Солі ретельно подрібнюють у ступці, переносять у порцеляновий тигель, який ставлять у сушильну шафу на 10-15 хвилин при 100-150 °С. Потім переносять тигель з сумішшю в піч, нагріту до 600 °С, доводять температуру до

X(KCl) = 0,5 X(KBr) = 0,5	750 °С і витримують при цій температурі 15 хвилин. Вимикають піч. Через 10 хвилин тигель виймають і охолоджують на повітрі.
Або V(H <sub>2</sub> O) = 50 мл m(KCl) = 5 г; m(KBr) = 5 г	Тигель розбивають, відбирають кристали твердого розчину і ретельно їх розтирають у порцеляновій ступці. Приготовлений твердий розчин поміщають в бюкс з притертою кришкою.
Тоді: X (KCl) = 0,67 X (KBr) = 0,42	Для калориметричного дослідження використовувати його можна не раніше, ніж через 0,5-1 годину.

## II. ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТА

### 1. *Визначення сталої калориметра*

Сталу калориметра (теплоємність калориметричної системи) визначають, проводячи в калориметрі процес, тепловий ефект якого точно відомий. Як еталон використовується, наприклад, хімічно чистий калій хлорид. Для калій хлориду (при 298 К)  $\Delta H_{0,1} = 17,55$  кДж/моль і  $\Delta H_{0,2} = 17,57$  кДж/моль.

**ПОЧАТКОВИЙ ПЕРІОД.** У внутрішній стакан калориметра наливають 500 мл дистильованої води (кількість води визначається розміром калориметра – рівень води має бути на 2-3 см нижче від краю посудини). У стакан вставляють мішалку і термометр. Постійно перемішуючи воду почекати близько 10 хв для урівнювання температури всіх частин калориметра.

*При перемішуванні мішалка не повинна торкатися частин калориметра і термометра; температура води в калориметрі не повинна відрізнятися від температури кімнати більш, ніж на 1,0 °С.*

Включити секундомір і, продовжуючи рівномірно помішувати вміст калориметра мішалкою, на протязі чотирьох хвилин кожні 30 с фіксувати температуру води (температура може залишатися постійною або рівномірно змінюватися залежно від співвідношення температур калориметра і навколишнього середовища).

**ГОЛОВНИЙ ПЕРІОД.** Не вимикаючи секундомір, швидко внести в реакційну склянку наважку калій хлориду (7 г) і продовжувати інтенсивно перемішувати вміст склянки для повного розчинення солі.

**ЗАКЛЮЧНИЙ ПЕРІОД.** Через 2 хв після внесення KCl і утворення розчину калій хлориду (з моменту початку дослідження

проходить  $\tau = 6$  хв) знову починають фіксувати показання термометра кожні 30 секунд ще в продовж 4 хв.

## 2. *Визначення теплоти розчинення твердого розчину*

Провести аналогічні вимірювання зміни температури при розчиненні твердого розчину КСl-КВr (0,67<sub>КСl</sub>:0,42<sub>КВr</sub>) у воді. Наважка твердого розчину має бути 7 г.

## ОФОРМЛЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

1. Результати вимірювань заносять у таблицю за формою:

№ досліду		ПОЧАТКОВИЙ ПЕРІОД				ГОЛОВНИЙ ПЕРІОД				ЗАКЛЮЧНИЙ ПЕРІОД			
1.КСl	$t$ , МИН												
	$t$ , °С												
<b>2. Твердий розчин КСl–КВr певного складу</b>													
КСl–КВr	$t$ , МИН												
	$t$ , °С												

2. Побудувати графіки  $T - \tau$ . Визначити графічним методом величину  $\Delta t$  при розчиненні калій хлориду КСl і твердого розчину КСl-КВr певного складу.

3. Обчислити сталу калориметра  $K$ , використовуючи рівняння

$$K = \frac{\Delta H \cdot n}{\Delta t}$$

де  $\Delta H$  – мольний інтегральний тепловий ефект розчинення калій хлориду за даної температури;  $n$  – кількість КСl (моль), взята для розчинення;  $\Delta t$  – зміна температури калориметра, знайдена графічно.

4. Обчислити теплоту розчинення твердого розчину за рівнянням

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta t}{n}$$

де  $\Delta H$  – мольний інтегральний тепловий ефект розчинення твердого розчину КСl-КВr за даної температури;  $K$  – константа калориметра,  $n$  – кількість твердого розчину КСl–КВr (моль);  $\Delta t$  – зміна температури калориметра, знайдена графічно.

5. Розрахувати тепловий ефект розчинення механічної суміші  $\Delta H_{A+B}$  на основі даних довідника, враховуючи склад суміші і концентрації розчину у воді:

$$\Delta H_{A+B} = (n_A \cdot \Delta H_A + n_B \cdot \Delta H_B) \cdot \frac{1}{n_A + n_B}$$

Для цього скористатись табличними даними інтегральної теплоти розчинення солей у воді (табл.)

Таблиця 4

Інтегральна теплота розчинення солей у воді (при 25° С)

<http://eugene980.narod.ru/fh.htm>

Кількість солі (моль) на 1 кг H <sub>2</sub> O	КСІ		КВr	
	кДж/моль	ккал/моль	кДж/моль	ккал/моль
1/∞	17,23	4.119	20.04	4.790
0.01	17,39	4,157	20,17	4.820
0.02	17.44	4.158	20.25	4.840
0.05	17,51	4,185	20,29	4.850
0.1	17,55	4.195	20.33	4.860
0.2	17.57	4,199	20.29	4.850
0.3	17,55	4,194	20.25	4.840
0.4	17,50	4,182	20.15	4,815
0.5	17,43	4.166	20.04	4,790
1,0	17.28	4,130	19.54	4.670
2.0	16,72	3,995	18,68	4,465
3.0	16,17	3.865	17.99	4,300
4.0	15.76	3,765	17.36	4,160
5.0	–	–	16.82	4,021
6.0	–	–	–	–
7.0	–	–	–	–
8.0	–	–	–	–
9,0	–	–	–	–
10.0	–	–	–	–
12.0	–	–	–	–
15,0	–	–	–	–
Насичений розчин	15.45	3.692	16.49	3,942 "С
Концентрація насиченого розчину, моль/1 кг H <sub>2</sub> O	4,82		5,7	

6. Розрахувати тепловий ефект утворення твердого розчину  $\Delta H_{\text{тв.р}}$  за рівнянням  $\Delta H_{\text{тв.р}} = \Delta H_{A+B} - \Delta H_{AB}$ .
7. Розрахувати енергію хімічного зв'язку в сполуках КСІ і КВr.
8. **Висновки:**
- ✓ Тверді розчини: характеристика, приклади.

- ✓ Тепловий ефект утворення твердого розчину є ендо- або екзотермічним процесом.
- ✓ Енергія зв'язку в сполуках KCl і KBr. Як і чому вона відрізняється від енергії утворення твердого розчину?

### Контрольні питання

1. Дайте визначення ентропії, виходячи зі співвідношення

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

- ✓ Напишіть математичне співвідношення між зміною ентропії і теплотою незворотного процесу, що відбувається в неізольованій системі.
  - ✓ Як змінюється ентропія в ізольованій системі при довільному перебігу процесу?
2. У якому співвідношенні знаходяться молярні ентропії речовини в трьох агрегатних станах: газ, рідина і тверде тіло?
  3. В ізольованій системі довільно відбувається хімічна реакція з утворенням деякої кількості кінцевого продукту. Як змінюється ентропія системи?
  4. Як змінюється ентропія: а) при кристалізації 1 моль рідкої води;  
б) при плавленні 1 моль льоду; в) при нагріванні 1 моль води від 20 °С до 50 °С.
  5. Як змінюється ентропія ізольованої системи, в якій оборотно кристалізується речовина?
  6. Дайте визначення: а) абсолютної ентропії; б) стандартної ентропії.
  7. Наведіть рівняння Больцмана, що встановлює зв'язок між ентропією і термодинамічною ймовірністю стану системи.
  8. Наведіть тлумачення поняття "зв'язана енергія" (T·S). Як змінюється зв'язана енергія системи при: а) нагріванні газу; б) при конденсації водяної пари в рідину?
  9. До якого значення прагне ентропія правильно утвореного кристалу при наближенні температури до абсолютного нуля.

## Задачі

1. Як зміниться ентропія при нагріванні 2 молів сірки від 20 до 210 °С, якщо теплота плавлення – 1440 Дж/моль, температура плавлення – 119 °С,  $C_p$  рідкої сірки – 36 Дж/(моль·К), а твердої – 24 Дж/(моль·К.)
2. Знайти зміну ентропії при охолодженні 200 г толуену ( $C_7H_8$ ) від 80 до –40 °С. Температура плавлення –35 °С, питома теплота плавлення 132 Дж/г,  $C_p$  рідкого толуену – 1,7 Дж/(г·К), твердого – 1,1 Дж/(г·К).
3. Знайти зміну ентропії при нагріванні 2 молей метанолу від –110 °С до +40 °С. Температура плавлення –98 °С, теплоємність твердого метанолу  $C_{p,t} = 256$  Дж/(моль·К), а рідкого –  $C_{p,p} = 432$  Дж/(моль·К); теплота плавлення – 22 кДж/моль.
4. Знайти зміну ентропії при охолодженні 40 г пари метанової кислоти ( $CH_2O_2$ ) від 120 до –10 °С. Питома теплота плавлення – 772 Дж/г, теплота пароутворення – 1365 Дж/г, питома теплоємність –  $C_{p,g} = 5,6$  Дж/(г·К),  $C_{p,t} = 7,6$  Дж/(г·К), температура плавлення –8, 5 °С, а кипіння – 120 °С.
5. Обчислити зростання ентропії при переході 159,8 г твердого  $Br_2$ , взятого при температурі плавлення –7,3 °С, у пару при температурі кипіння 61,5 °С. Питома теплоємність рідкого бромову –  $C_{p,p} = 0,45$  Дж/(г·К), теплота плавлення 67,72 Дж/г, теплота випаровування – 182,8 Дж/г.
6. Розрахувати зміну ентропії при перетворенні 0,1 кг води, взятої при 0 °С, у пару при 120 °С. Теплота випаровування води при 100 °С – 40,6 кДж/моль, теплоємність рідкої води становить  $C_{p,p} = 75,3$  Дж/(моль·К), теплоємність пари 360 Дж/(моль·К).
7. Розрахувати зміну ентропії 20 г етанолу  $C_2H_5OH$  при переході з рідкого стану при 25 °С і  $1,013 \cdot 10^5$  Па у пару при температурі 78 °С і  $0,050 \cdot 10^5$  Па. Молярна теплота випаровування етанолу – 40,79 кДж/моль, теплоємність –  $C_{p,p} = 104$  Дж/(моль·К).
8. Знайти зміну ентропії при нагріванні 5 моль твердого метилового спирту від –98 до +50 °С, якщо теплота плавлення 256 Дж/моль, теплоємність  $C_{p,p} = 22,4$  кДж/(моль·К), а температура плавлення –98 °С.

9. Знайти зміну ентропії при конденсації 100 г етилового спирту при 78 °С і охолодженні до 20 °С, якщо питома теплота пароутворення етилового спирту дорівнює 3840 Дж/г, питома теплоємність рідкого – спирту 7,6 Дж/г.
10. Знайти зміну ентропії при нагріванні 0,076 кг бензену C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> від 0 до 50 °С, якщо питома теплоємність твердого бензену дорівнює 1,5 кДж/кг·К, рідкого бензену – 1,8 кДж/кг·К, теплота плавлення – 126 кДж/кг, температура плавлення 5 °С.
12. Знайти зміну ентропії при охолодженні 1 моль ацетону C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O від 100 до 25 °С, якщо теплота випаровування ацетону дорівнює 29,8 кДж/моль, температура кипіння – 56 °С, C<sub>p,p</sub> = 125 Дж/моль·К, C<sub>p,r</sub> = 22,5 Дж/моль·К.
13. Розрахувати зміну ентропії при нагріванні 1 моль кадмію від 25 до 724 °С, якщо температура плавлення 321 °С і теплота плавлення дорівнює 6109 Дж/моль. C<sub>p,r</sub>(Cd) = 22,2 Дж/моль·К, C<sub>p,p</sub>(Cd) = 29,8 Дж/моль·К.
14. Як зміниться ентропія при нагріванні 1 моль натрій хлориду від 25 °С до 1073 К, якщо температура його плавлення – 800 °С, теплота плавлення – 30,23 кДж/моль, молярна теплоємність – C<sub>p</sub> = 45,96 Дж/моль·К.
15. Обчислити зміну ентропії при змішуванні 0,001 м<sup>3</sup> водню і 0,00005 м<sup>3</sup> метану, якщо вихідні газу і утворена суміш газів знаходяться при 25 °С і тиску 0,912·10<sup>5</sup> Па.
16. Наскільки зміниться ентропія в процесі ізотермічного розширення 0,010 кг криптону від об'єму 0,05 м<sup>3</sup> і тиску 1,013·10<sup>5</sup> Па до об'єму 0,2 м<sup>3</sup> і тиску 0,2133·10<sup>5</sup> Па?
17. За рівнянням реакції і термодинамічними константами речовин
- $$4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$$
- |                             |       |       |       |        |
|-----------------------------|-------|-------|-------|--------|
| Δ <sub>f</sub> H°, кДж/моль | -45,9 | 0     | 91,3  | -241,8 |
| S°, Дж/(моль·К)             | 192,7 | 205,0 | 210,6 | 188,7  |
- обчислити (кДж) ентальпію реакції й енергію Гіббса при 300 К.
18. Наведіть рівняння для розрахунку зміни ентропії 1 моль бензену при нагріванні його від 0 °С до 20 °С. Температура плавлення бензену 5,5 °С.



# ТЕРМОДИНАМІКА СТАНУ РІВНОВАГИ ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

## Лабораторна робота 4

### Визначення тиску насиченої пари

<b>Завдання до роботи</b>	Вміти теоретично пояснювати залежність тиску насиченої пари від температури і користуватись рівнянням Клаузіуса -Клапейрона; вміти теоретично пояснювати діаграми стану однокомпонентних систем; одержати навички експериментальної оцінки залежності тиску насиченої пари індивідуальної рідини від температури, з метою обчислення теплоти випаровування рідини і ентропії пароутворення ебуліоскопічної сталюї.
<b>Об'єкти</b>	Вода, гептан, гексан.
<b>Лабораторне обладнання</b>	Прилад, який складається з колби, термометра, зворотного холодильника, манометра і вакуумметра; штатив, мірний циліндр, термостат водяний.

#### Теоретична підготовка

У роботі використовується метод точок кипіння, оснований на тому, що рідина закипає, коли тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску. Отже, вимірювання температур кипіння при різних зовнішніх тисках надає залежність тиску насиченої пари від температури.

---

Насиченою називається пара, що знаходиться в рівновазі з рідиною.

---

Тиск насиченої пари залежить від природи речовини і температури. Якщо рідина знаходиться в рівновазі з паром, то

$$T_{(\text{пари})} = T_{(\text{р})}, \quad (1)$$

$$P_{(\text{пари})} = P_{(\text{р})}, \quad (2)$$

$$G_{(\text{пари})(P, T)} = G_{(\text{р})(P, T)}, \quad (3)$$

де  $G_{(\text{пари})(P, T)}$  і  $G_{(\text{р})(P, T)}$  – мольний потенціал Гіббса речовини в парі й у рідкій фазі. У диференціальній формі:

$$dT_{(\text{пари})} = dT_{(\text{р})} = dT,$$

$$dP_{(\text{пари})} = dP_{(\text{р})} = dP,$$

$$dG_{(\text{пари})(P, T)} = dG_{(\text{р})(P, T)}.$$

Використовуючи рівняння  $dG = VdP - SdT$ , одержимо, що:

$$(V_{\text{п}} - V_{\text{р}})dP = (S_{\text{п}} - S_{\text{р}})dT = \Delta S_{\text{вип}}dT$$

або

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta S_{\text{вип.}}}{V_{\text{п.}} - V_{\text{р.}}},$$

де  $V_{\text{р}}$  й  $V_{\text{п}}$  – молярні об'єми рідкої і газоподібної фаз;  $\Delta S_{\text{вип}}$  – зміна ентропії при утворенні одного моля пари; ф.п. – фазовий перехід. Далі врахуємо, що

$$\Delta S_{\text{вип}} = \Delta H_{\text{вип}}/T_{\text{ф.п.}}$$

Тому

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{T_{\text{ф.п.}} \cdot (V_{\text{п}} - V_{\text{р}})}, \quad (4)$$

де  $\Delta H_{\text{исп}}$  – теплота утворення 1 моля пари при випаровуванні або мольна теплота випаровування. Рівняння (10) є строгим і показує, що похідна  $dP/dT$  завжди додатня, тобто з ростом температури тиск насиченої пари зростає. Розглянемо наступні допущення.

1. Використовуючи рівняння Ван-дер-Ваальса можна показати, що відхилення тиску насиченої пари від ідеальної при  $P < 1$  атм не перевищує 1 % і не залежить ні від складності молекул, ні від  $T_{\text{кип}}$ . Таким чином, насичена пара при  $P < 1$  атм підпорядковується законам ідеальних газів. Тоді  $V_{\text{п}} = R \cdot T/P$ .
2.  $V_{\text{р}}/V_{\text{п}} = M(X) \cdot P/(\rho \cdot R \cdot T)$ , де  $\rho$  – густина рідини;  $M(X)$  – молекулярна маса речовини X. У переважній більшості випадків  $V_{\text{р}} < 0,05V_{\text{п}}$ . Наприклад, для аргону  $V_{\text{р}} = 0,04V_{\text{п}}$ . Звідси випливає, що  $V_{\text{р}}$  можна знехтувати і тоді рівняння

(4) може бути приведено до вигляду

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R}. \quad (5)$$

3. В області тисків не вище 1-2 атм і в інтервалі температур 100-150 °С залежністю  $\Delta H_{\text{вип}}$  від температури можна знехтувати. Тоді, інтегруючи рівняння (5), отримаємо

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{R \cdot T} + \text{const}.$$

Фізичний зміст сталої інтегрування стає зрозумілим за умови, що  $T = T_{\text{кип}}$  і  $P = 1$  атм:

$$\text{const} = \frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{T_{\text{кип}} \cdot R} = \frac{\Delta S_{\text{вип.}}}{R}.$$

Позначивши  $B = -\Delta H_{\text{вип.}}/(2,3R)$  і  $A = \Delta S_{\text{вип.}}/(2,3R)$ , одержимо

$$\lg P = A + \frac{B}{T}. \quad (6)$$

Рівняння (6) широко використовується для оцінки залежності тиску насиченої пари від температури, для визначення теплоти випаровування рідини і ентропії пароутворення.

Умови рівноважного співіснування фаз (наприклад, рідини і пари, пари і твердої фази тощо) гетерогенної термодинамічної системи встановлюються за правилом фаз Гіббса.

---

**Для будь-якої термодинамічної системи число ступенів свободи (С) дорівнює числу незалежних компонентів (К) мінус число фаз (Ф) плюс  $n$ :**

$$C = K - \Phi + n,$$

---

де:

**$n$  – число зовнішніх факторів**, які впливають на стан фазової рівноваги гетерогенної системи. Якщо таких факторів два – зазвичай температура і тиск – то  $n = 2$ .

**$C$  – число ступенів свободи системи** (її варіантність) – число незалежних параметрів ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $C$ ), які можна змінювати довільно і незалежно в певних межах, не змінюючи при цьому числа і природи фаз;

**$\Phi$  – число фаз системи.** Фазою називається гомогенна частина гетерогенної системи, відокремлена від інших частин поверхнею поділу, на якій стрибкоподібно змінюються які-небудь властивості;

**$K$  – число компонентів системи** – це найменше число складових частин, достатніх для утворення всіх фаз системи. Якщо між складовими частинами системи неможливі ніякі хімічні реакції, то число компонентів дорівнює числу складових частин системи. Якщо хімічні реакції між компонентами відбуваються, то число компонентів зменшується на число рівнянь, що пов'язують концентрації речовин в одній з фаз згідно закону дії мас.

Для однокомпонентної системи ( $K = 1$ ) правило фаз записується у вигляді  $C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$ :

- якщо  $\Phi = 1$ , то  $C = 2$  і система є біваріантною;
- якщо ж  $\Phi = 2$ , то  $C = 1$  – система стає моноваріантною;
- за умови, що  $\Phi = 3$  і  $C = 0$  система є інваріантна.

Співвідношення між тиском ( $P$ ), температурою ( $T$ ) і об'ємом ( $V$ ) фази можна представити тривимірною фазовою діаграмою. Кожну точку (фігуративні точки) на такій діаграмі зображує деякий рівноважний стан. Зазвичай зручніше працювати з перетинами цієї діаграми площиною  $P$ – $T$  (при  $V = \text{const}$ ) або площиною  $P$ – $V$  (при  $T = \text{const}$ ).

**Фазова діаграма води (рис. 9).** Фазова діаграма води в координатах  $P$ – $T$  (при  $V = \text{const}$ ) представлена на рис. 16. Вона складена з трьох фазових полів – областей різних ( $P$ ,  $T$ ) – значень, при яких вода існує у вигляді певної фази: льоду, рідкої води або пари (позначені літерами Л, Р і П, відповідно). Ці фазові поля розділені 3 граничними кривими.

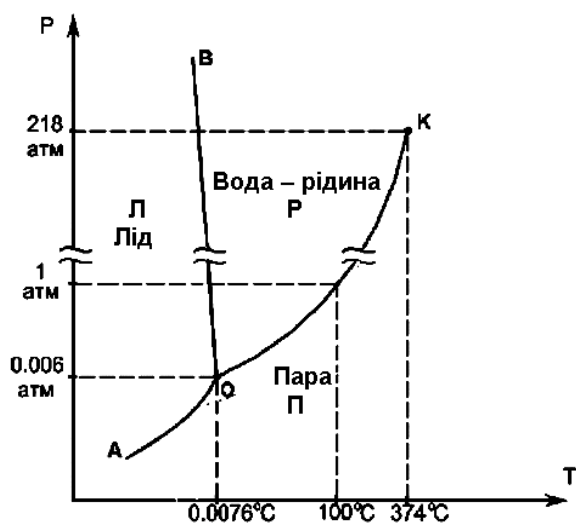


Рис.9. Діаграма стану води в координатах  $P$ – $T$ .

Крива ОК – крива випаровування, показує залежність тиску пари рідкої води від температури (або, навпаки, залежність температури кипіння води від тиску). Ця лінія відповідає двофазовій рівновазі (рідка вода)/(пара), і число ступенів свободи, розраховане за правилом фаз, складає  $C = 3 - 2 = 1$ . Це означає, що для повної характеристики системи достатньо визначити тільки одну змінну – або температуру, або тиск, оскільки для даної температури існує тільки один рівноважний тиск і для даного тиску – тільки одна рівноважна температура.

При тисках і температурах, що відповідають точкам нижче лінії ОК, рідина буде повністю випаровуватися, і ця область є областю пари. Для характеристики системи в даній однофазовій області необхідні дві незалежні змінні ( $C = 3 - 1 = 2$ ): температура і тиск.

При тисках і температурах, які відповідають точкам вище лінії ОК, пара повністю сконденсована в рідину ( $C = 2$ ). Верхня межа кривої випаровування ОК знаходиться в точці К, яка називається **критичною точкою** (для води

374 °C і 218 атм). Вище цієї температури фази рідини і пари перестають розрізнятися: зникає чітка міжфазова межа рідина/пара, – тому  $\Phi = 1$ .

*Лінія OA – крива сублімації льоду* (іноді її називають лінією сублімації), що відображає залежність тиску водяної пари над льодом від температури. Ця лінія ( $C = 1$ ) відповідає двофазовій рівновазі (лід/пара). Вище лінії OA лежить область льоду, нижче – область пари.

*Лінія OB – крива плавлення*, виражає залежність температури плавлення льоду від тиску і відповідає моноваріантній рівновазі (лід)/(рідка вода). Для більшості речовин лінія OB відхиляється від вертикалі вправо, але поведінка води є аномальною: рідка вода займає менший об'єм, ніж лід. На основі принципу Ле Шательє можна передбачити, що підвищення тиску буде викликати зміщення рівноваги в бік утворення рідини і точка замерзання буде знижуватися.

*Потрійна точка води* (точка, що відображає рівновагу трьох фаз – рідини, льоду і пари) за відсутності повітря знаходиться при 0,0100 °C і 4,58 мм.рт.ст. (0,006 атм). Число ступенів свободи  $C = 3 - 3 = 0$  і таку рівновагу називають інваріантною. У присутності повітря три фази знаходяться в рівновазі при 1 атм. і при 0 °C. Зміщення потрійної точки на повітрі викликано наступним причинами:

1. розчинністю повітря в рідкій воді при 1 атм., що призводить до зниження потрійної точки на 0,0024 °C;
2. збільшенням тиску від 4,58 мм.рт.ст. до 1 атм., яке знижує потрійну точку ще на 0,0075 °C.

**Фазова діаграма сірки (рис.10).** Кристалічна сірка існує у вигляді двох модифікацій – ромбічної (Sp) і моноклінної (Sm). Тому можливе існування чотирьох фаз: ромбічної, моноклінної, рідкої і газоподібної (рис.10). Суцільні лінії обмежують чотири області: пари, рідини та двох кристалічних модифікацій. Самі лінії відповідають моноваріантним рівновагам двох відповідних фаз. Лінія рівноваги моноклінна сірка – розплав відхилена від вертикалі вправо. Це означає, що при кристалізації сірки з розплаву відбувається зменшення об'єму. В точках A, B і C у рівновазі співіснують 3 фази (точка A – ромбічна, моноклінна і пара, точка B – ромбічна, моноклінна і рідина, точка C – моноклінна, рідина і пара).

Є ще одна точка O, в якій існує рівновага трьох фаз – перегрітої ромбічної сірки, переохолодженої рідкої сірки і пари, пересиченою порівняно з паром, рівноважною з моноклінною сіркою. Ці три фази утворюють метастабільну систему – систему, що

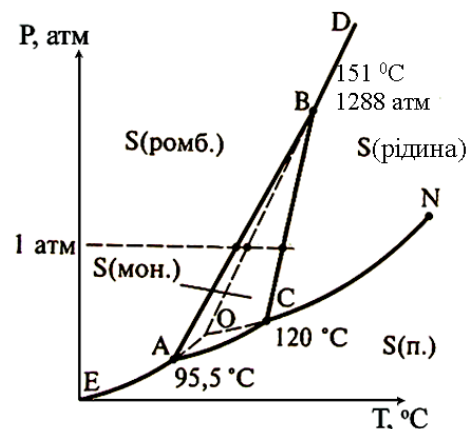


Рис.10. Діаграма стану сірки в координатах P–T.

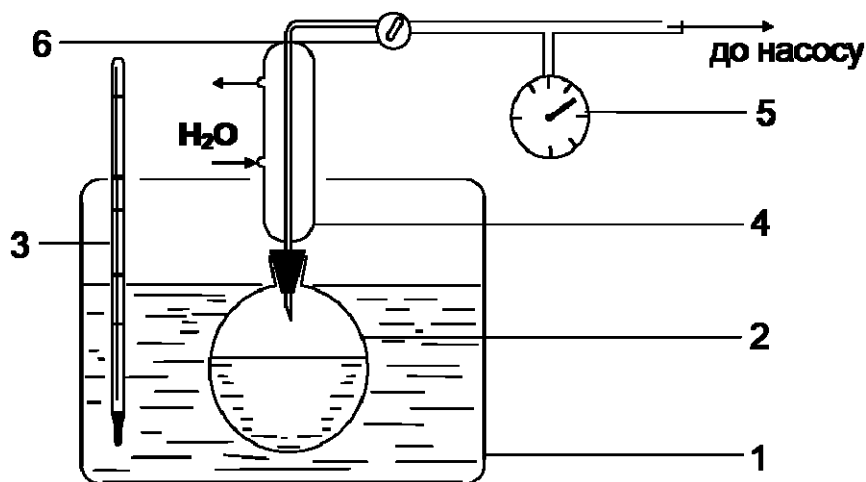
знаходиться в стані відносної стійкості. Кінетика перетворення метастабільних фаз в термодинамічно стабільну модифікацію вкрай повільна, однак при тривалій витримці або внесенні кристалів – затравок моноклінної сірки всі три фази переходять в моноклінну сірку, яка є термодинамічно стійкою в умовах, що відповідають точці О. Рівноваги, яким відповідають криві ОА, ОВ і ОС (криві - сублимації, плавлення і випаровування, відповідно) є метастабільними.

У разі діаграми сірки ми стикаємося з довільним взаємним перетворенням двох кристалічних модифікацій, які можуть відбуватись в прямому і зворотному напрямку залежно від умов. Такого типу перетворення називаються *енантіотропними (оборотними)*.

Взаємні перетворення кристалічних фаз, які можуть перебігати лише в одному напрямку, називаються *монотропними (необоротними)*. Прикладом монотропного перетворення є перехід білого фосфору в фіолетовий.

## ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТА

Колбу 2 (рис. 9) наповнюють досліджуваною рідиною (приблизно на 1/2 її об'єму). Щоб виключити перегрівання рідини і полегшити утворення нової фази, на дно колби поміщають декілька "кипілок" – шматочків пористого матеріалу (наприклад, пемзи, неглазурованої порцеляни, цегли) завбільшки з пшеничне зерно. "Кипілка" використовуються тільки один раз, для кожної роботи необхідно брати свіжі "кипілки". Колбу поміщають у термостат 1 і подають холодну воду в зворотний холодильник 4.



**Рис. 9. Схема установки для вивчення залежності тиску пари від температури:** 1 – термостат; 2 – колба з досліджуваною рідиною; 3 – термометр; 4 – зворотний холодильник; 5 – вакуумметр; 6 – кран.

1. Відсмоктують повітря до початку кипіння. Через 2-3 хв записують показання манометра і термометра. Повторюють вимір 3 рази через кожні 2-3 хв.
2. Закривають кран 6. Це призводить до підвищення тиску в колбі.
3. Збільшують температуру на 4-6 градусів. Регулюючи, за допомогою крана 6, тиск в системі, домагаються того, щоб рідина закипіла. Через 2-3 хв вимірюють показання манометра і термометра (3 рази).
4. Знову збільшують підсос повітря і температуру.
5. Останнє вимірювання проводять при атмосферному тиску. Необхідно виміряти тиск не менш ніж при шести температурах.

### ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТА

1. Результати вимірювань занести в таблицю за формою

№ досліду	$P$	$\lg P$	$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$1/T$

2. Побудувати графіки  $P = f(t^\circ\text{C})$  і  $\lg P = f(1/T)$ .
3. Методом найменших квадратів обчислити коефіцієнти рівняння (6).
4. Графічним методом знайти коефіцієнти рівняння (6).
5. Обчислити теплоту випаровування рідини і порівняти отримане значення з літературним значенням.
6. Знайти зміну ентропії в цьому процесі для одного моля речовини.
7. Обчислити ебуліоскопічну константу.
8. **Висновки**

### Контрольні питання

1. Діаграма стану води, сірки фосфору.
2. Рівновага в гетерогенних системах.
3. Що називається фазою, компонентом, ступенем свободи.
4. Які системи називаються гомогенними, а які гетерогенними? Наведіть приклади цих систем.
5. Що називається фазою, компонентом, ступенем свободи?
6. Сформулюйте правило фаз Гіббса.

# ТЕРМОДИНАМІКА СТАНУ РІВНОВАГИ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

## Лабораторная работа № 5

<b>Завдання до роботи</b>	Придбання навичок роботи з фазовими діаграмами: ✓ розрахунок числа ступенів свободи за правилом фаз Гіббса для різних ділянок і фігуративних точок діаграми; ✓ проведення графічних побудов для розрахунку рівноважних складів рідкої фази і пари; Дослідження легкоплавких систем органічних речовин. Придбання навичок роботи з довідковими матеріалами щодо фазових рівноваг одно- і двокомпонентних систем (побудова і аналіз діаграм).
<b>Об'єкти</b>	Нафталін, дифеніламін; нафталін, азобензен; нафтол, нафталін; камфора, бензойна кислота.
<b>Лабораторне обладнання</b>	Пробірки, термометр, повітряна баня, мішалка, штатив, мірний циліндр, терези, порцелянова ступка.

### Теоретична підготовка

**Кристалізація з двокомпонентних систем.** Якщо суміш двох речовин певного складу нагріти до високої температури, то зазвичай утворюється однорідний розплав. При охолодженні розплаву до певної температури він починає кристалізуватись, оскільки з пониженням температури зменшується розчинність речовин. Природа і кількість речовин, що випадають у вигляді кристалів, визначається природою і складом суміші.

Фізико-хімічний аналіз таких сумішей проводиться на основі вивчення графіків залежностей властивостей суміші від її хімічного складу – діаграм стану властивість-склад. Діаграми стану властивість-склад свідчать про існування певних фаз, їх числа, про характер взаємодії складових частин системи тощо.

Окремим випадком діаграм властивість-склад є діаграми в координатах температура кристалізації-склад, які називаються також *діаграмами плавкості* (рис.11).



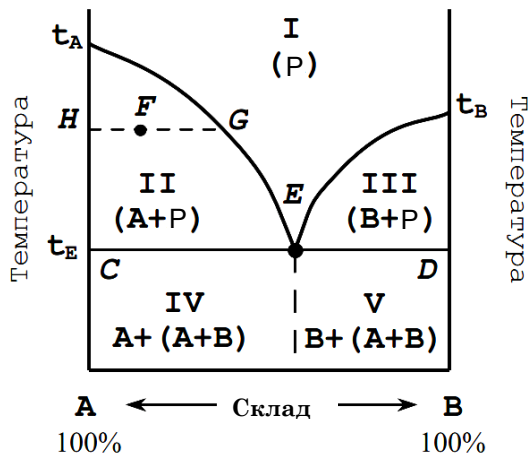


Рис.11. Діаграма плавкості двокомпонентної системи.

### Характеристика діаграм плавкості.

На діаграмі плавкості лінія "t<sub>A</sub> E t<sub>B</sub>" називається лінією *ліквідуса* (рідини). Крива "t<sub>A</sub> E" характеризує зміну складу розплаву з якого при охолодженні виділяються кристали чистого компонента А. Кожна точка кривої характеризує рівновагу між розплавом і кристалами речовини А. Розплав збагачується компонентом В. Крива "t<sub>B</sub> E"

характеризує зміну складу розплаву в результаті виділення кристалів чистої речовини В. При цьому розплав збагачується компонентом А. Кожна точка цієї кривої характеризує рівновагу розплаву з кристалами речовини В. Точка E перетину кривих "t<sub>A</sub> E" й "t<sub>B</sub> E" показує температуру і склад розплаву, який знаходиться в рівновазі як з кристалами речовини А, так і з кристалами компонента В. При температурі t<sub>E</sub> обидва компонента одночасно виділяються з розплаву у вигляді чистих твердих фаз. Розплав, що відповідає точці E, називається **евтектичним**, а тверда суміш дрібних кристалів А і В називається **евтектикою**. Кількість кристалічних фаз А і В, що співіснують у точці E, визначається за правилом важеля:

$$\frac{\% \text{ тв. фази А}}{\% \text{ тв. фази В}} = \frac{ED}{CE}$$

Лінія CD називається *лінією солідусу* (твердого стану). Нижче цієї прямої система існує тільки в твердому стані. Лінії ліквідуса і солідусу поділяють поле на окремі області. В області I існує одна рідка фаза, до складу якої входять два компонента. Число ступенів свободи в цій області дорівнює:  $C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$ , система є двоваріантною. В області II співіснують дві фази: кристали речовини А і розплав – число ступенів свободи в цій області дорівнює:  $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ . Така система є одно варіантною, тобто, якщо змінювати температуру, то склад розплаву при кожній температурі буде визначатися кривою "t<sub>A</sub> E". В області III також співіснують дві фази: кристали речовини В і розплав, а

система є одно варіантною – якщо довільно змінювати температуру, то розплав при кожній температурі визначається кривою "t<sub>BE</sub>".

У точці E співіснують три фази: твердий компонент А, твердий компонент В і розплав. Число ступенів свободи дорівнює:  $C = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ , таким чином система є інваріантною (безваріантною).

В області IV *застиглий розплав* складається з порівняно великих кристалів компонента А і евтектики, яка представляє собою дрібнокристалічну суміш кристалів А і В. В області V *застиглий розплав* складається з великих кристалів В і евтектики. В областях IV і V співіснують дві фази: кристали А і В. Число ступенів свободи дорівнює:  $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ . У такій системі можна довільно змінювати тільки температуру, оскільки склад фаз залишається сталим.

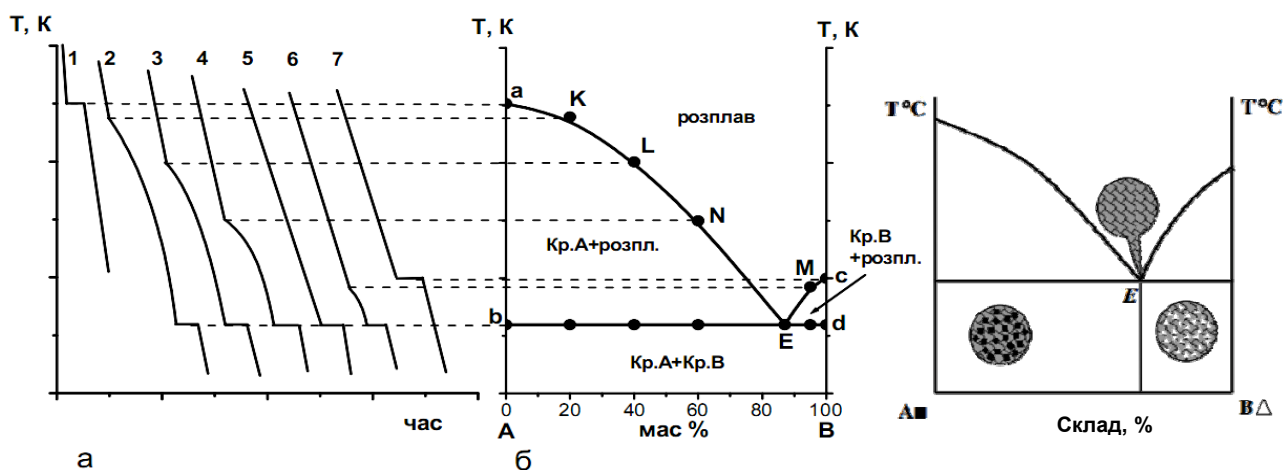
**Побудова діаграми плавкості** (рис. 12) двокомпонентної системи з безмежною розчинністю компонентів у рідкому стані і взаємною нерозчинністю компонентів у твердому стані (системи двох неізоморфних речовин).

Найбільш поширеним методом побудови діаграм плавкості є метод термічного аналізу, заснований на вивченні зміни температури суміші даного складу залежно від часу. В результаті отримують *криві охолодження* (рис. 12, а).

Якщо чисті компоненти А або В (криві 1 або 7) нагріти до високої температури, а потім охолоджувати їх, то температура буде рівномірно знижуватись, доки розплав не почне кристалізуватися. При кристалізації буде виділятися теплота, і зниження температури на деякий час припиниться, а на кривих охолодження 1 і 7 спостерігатиметься *горизонтальний відрізок, який відповідає температурі кристалізації чистих компонентів*. Коли весь розплав стане твердим, спостерігається подальше монотонне зменшення температури. За кривими охолодження 1 та 7 наносять дві фігуративні точки на діаграмі плавкості (рис. 12, б). Для цього продовжують горизонтальні ділянки кривих 1 та 7 (пунктирні лінії) та наносять точки **a** (100 % А) та **c** (100 % В).

Якщо система складається з двох компонентів, то на кривій охолодження з'являються нові за характером ділянки. Коли при охолодженні такої системи (криві 2, 3, 4 та 6) буде досягнута температура, при якій розчин стає насиченим відносно одного з компонентів, то цей компонент починає кристалізуватися. При

цьому виділяється теплота, яка дещо сповільнює охолодження, тому на кривих в цьому місці спостерігається *злам*. За зламами на кривих 2, 3, 4 та 6 на діаграму плавкості наносять фігуративні точки **К**, **L**, **N** та **М**. Далі криві йдуть не горизонтально, а монотонно знижуючись, оскільки за рахунок кристалізації одного компонента розплав збагачується другим компонентом – тобто склад рідкої фази змінюється, що і зменшує температуру кристалізації.



**Рис.19.** Загальний вигляд кривих охолодження (а) і побудова діаграми плавкості бинарної системи (б, в).

При певній температурі охолодження розплав стає насиченим відносно обох компонентів, внаслідок чого речовини А та В кристалізуються одночасно. Склад рідкої фази при цьому не змінюється, і суміш кристалізується як індивідуальна речовина, а на кривих охолодження 2, 3, 4 та 6 спостерігається чітка горизонтальна ділянка. Після завершення кристалізації всього зразку, температура починає різко знижуватися.

Якщо склад системи такий, що в момент початку затвердіння розплав насичений відносно обох компонентів, то при її охолодженні кристалізуються одночасно А та В, а крива має такий же характер, що й індивідуальна речовина (рис. 12 а, крива 5). За горизонтальним відрізком кривої 5 на діаграму наносять точку **Е**. Сплав такого складу є евтектичним. Він плавиться або кристалізується при найменшій температурі порівняно з іншими. Твердий евтектичний сплав містить дві тверді фази (кристали А та В).

З'єднуючи на діаграмі плавкості (рис. 12 б) точки **а**, **К**, **L**, **N**, **Е**, **М** та **с**, одержують лінію ліквідуса, вище якої система знаходиться в рідкому стані. Через мінімум **Е** проводять горизонтальну пряму **bd** – лінію солідуса, нижче якої система знаходиться в твердому стані.

## ЕТАПИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТА

### I. ПІДГОТОВЧИЙ ПЕРІОД

Велика кількість органічних речовин має достатньо низькі температури плавлення. Для систем, що складаються з двох таких компонентів, можна проводити термічний аналіз в звичайних пробірках, використовуючи термометр. Для проведення роботи використовуються легкоплавкі суміші: нафталін + дифеніламін; нафталін + азобензен; нафтол + нафталін; камфора + бензойна кислота в пропорціях, зазначених в таблицях 5-7.

*Таблиця 5*

Склад суміші нафталін – азобензен

№ суміші	Нафталін		Азобензен	
	вміст, %	наважка, г	вміст, %	наважка, г
1	100	5,00	0	0
2	80	3,69	20	1,31
3	60	2,57	40	2,43
4	55	2,31	45	2,63
5	46,5	1,90	53,5	3,10
6	40	1,60	60	3,40
7	35	1,37	65	3,69
8	20	0,75	80	4,25
9	0	0	100	5,00

*Таблиця 6*

Склад суміші нафталін – дифеніламін

№ суміші	Нафталін		Дифеніламін	
	вміст, %	наважка, г	вміст, %	наважка, г
1	100	5,0	0	0
2	79,5	3,52	24,1	1,48
3	55,8	2,44	44,2	2,56
4	32,45	1,33	67,55	3,67
5	26,9	1,09	73,1	3,91
6	6,0	0,23	94,0	4,77
7	0	0	100	5,00

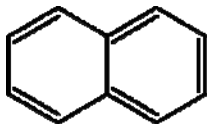
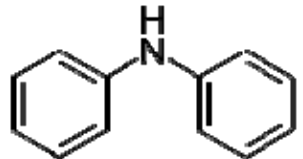
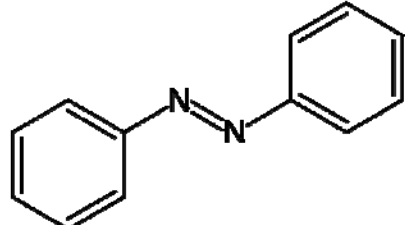
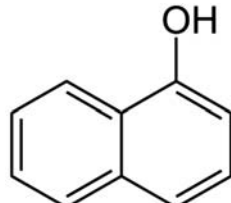
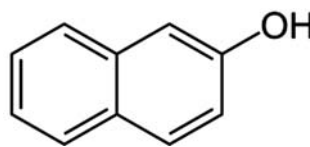
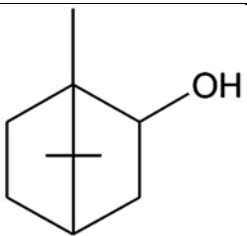
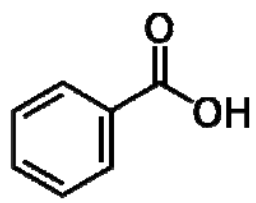
*Таблиця 7*

Склад суміші нафтол + нафталін або камфора + бензойна кислота

Номер суміші	1	2	3	4	5	6	7
Масова частка (%) 2-го компонента	0	20	40	60	80	90	100

Таблиця 8

## Температури плавлення деяких органічних речовин

Компонент	Хімічна формула	Структурна формула	Температура плавлення, °C
нафталін	$C_{10}H_8$		80,26
дифеніламін	$(C_6H_5)_2NH$		53,00
азобензен	$C_6H_5-N=N-C_6H_5$		71,00
1-нафтол ( $\alpha$ -нафтол)	$C_{10}H_7OH$		96,10
2-нафтол ( $\beta$ -нафтол)	$C_{10}H_7OH$		123,00
Камфора 1,7,7- триметилбіцикло [2.2.1]гептан-2-он	$C_{10}H_{16}O$		175,00
бензойна кислота	$C_6H_5COOH$		122,40

1. Розрахувати маси компонентів А і В, необхідні для приготування суміші загальною масою 4-5 г, користуючись

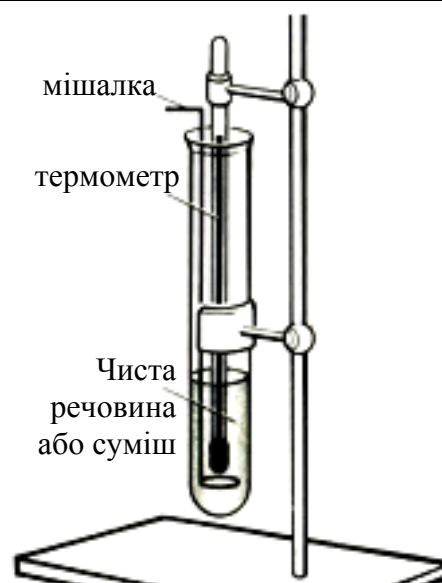
даними таблиць № 5-7: склад сумішей по одному з компонентів змінюється від 10 % до 90 %.

2. Приготувати наважки чистих речовин та сумішей з точністю до 0,1 г.
3. Наважки чистих речовин та їх суміші (сплави) помістити в скляні пробірки, які закрити корками з термометром та мішалкою (рис.13).
4. Пробірки пронумерувати відповідно до порядкового номера суміші в таблицях.

## II. ПОСЛІДОВНІСТЬ ЕКСПЕРИМЕНТА

*Робота виконується під витяжною шафою!*

1. Пробірки з сумішами за допомогою спеціальних тримачів закріпити на штативі і занурити у водяну баню. Пробірку нагрівати до повного розплавлення суміші. Розплав продовжувати нагрівати далі доти, поки температура не підвищиться ще на 5-10 градусів.
2. Гарячу пробірку з розплавом швидко забрати з водяної бані, закріпити у штативі і охолоджувати на повітряній бані (скляний стакан, попередньо закріплений на штативі). З цього моменту почати фіксувати температуру суміші через кожні 30 секунд і записувати показання термометра при безперервному перемішуванні розплаву металевюю мішалкою.
4. Перемішування припинити з початком кристалізації і продовжувати записувати показання термометра.



**Рис. 13.** Прилад для дослідження процесу кристалізації речовин.

*Якщо продовжувати перемішування під час кристалізації, то кристали разом із захопленим рідким розплавом розмазуються по стінках пробірки, і термометр може опинитися в повітряному мішку, що призведе до неправильних показань.*

5. Продовжувати записувати хід зниження температури до повного закінчення кристалізації – доти, поки температура суміші не стане на 15 градусів нижче, від температури кристалізації індивідуальних речовин, і не досягне 20 °С для суміші. Орієнтовно при охолодженні сумішей 2 або 8 системи нафталін-азобензен дослід можна закінчити при 40 °С, а при охолодженні сумішей 2 або 6 системи нафталін - дифеніламін – при 30 °С.
6. Експеримент повторюється не менше двох разів.

## ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТА

1. Результати вимірювань температури при охолодженні розплаву різного складу *записати в таблицю* за формою:

<b>Час, <math>\tau</math> (сек.)</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	...
<b>Температура, <math>t</math> (°С)</b>										

2. За цими даними *побудувати криві охолодження* – криві залежності температури суміші від часу охолодження в масштабі: 30 секунд – 1 мм (вісь абсцис), 1 °С – 1 мм (вісь ординат). Криві охолодження слід розмістити так, щоб їх початкові точки знаходились на відстані в 1 см одна від одної. Криві охолодження не повинні перетинатись (рис. 12, а). Температури початку і кінця кристалізації розплаву (можуть бути однаковими) внести в таблицю:

<b>№ Дослід</b>		1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Температура, <math>t_{кр.}</math> °С</b>	$t_0$									
	$t_{кон.}$									
<b>Тривалість температурної стабільності</b>										

3. Після цього на кривих охолодження відзначити точки, що відповідають кристалізації суміші. Це будуть горизонтальні або ледь похилі площадки для процесів кристалізації чистих речовин або евтектики і перегини на кривій в разі кристалізації інших сумішей.
4. За отриманими даними побудувати діаграму стану системи (аналогічно рис. 12, б). На осі абсцис відкладають склад, на осі ординат – *температуру початку кристалізації*. Для побудови діаграми використати табличні (табл. 8) дані щодо температур плавлення чистих компонентів.

## 6. Висновки.

- ✓ Дайте характеристику експериментально одержаної діаграми плавкості: 1) яка фаза виділяється з розчину при кристалізації: чисті тверді компоненти (неізоморфні суміші); тверді розчини з необмеженою областю взаємної розчинності (ізоморфні суміші); тверді розчини, які характеризуються певними областями взаємної розчинності; 2) нові хімічні сполуки (стійкі або нестійкі).
- ✓ Охарактеризуйте стан системи в кожному полі фаз і позначте на діаграмі.
- ✓ Вкажіть якісний і кількісний склад евтектики.
- ✓ Охарактеризуйте стан системи в п'яти фігуративних точках: вкажіть число компонентів; число фаз; склад фаз; число ступенів свободи.
- ✓ Поясніть процеси, що відбуваються на окремих ділянках кривих експериментальної діаграми плавкості.

### Контрольні питання

1. В чому полягає суть фізико-хімічного аналізу.
2. Основні етапи термічного аналізу.
3. Принципи побудови діаграм плавкості за кривими охолодження.
4. Навести діаграми плавкості для систем: а) ізоморфних речовин; б) неізоморфних з простою евтектикою.
5. На діаграмі плавкості (рис.11) вкажіть фігуративні точки, які відповідають а) рівновазі двох твердих фаз; б) рівновазі трьох фаз; в) одній твердій фазі; г) рівновазі двох фаз однакового складу; д) рівновазі трьох фаз.
6. Що називають евтектичним розчином, що відображає лінія ліквідусу і лінія солідусу?
7. Пояснити відмінність понять «евтектика», «евтектична точка» та «евтектична температура».
8. З якою метою використовують діаграми плавкості?
9. Доведіть, що на діаграмі однокомпонентної системи (в координатах тиск-температура) лінія рівноваги (рідина)  $\rightleftharpoons$  (пара) завжди повинна мати позитивний нахил.



## Задачі

1. Встановити число компонентів, що міститься в наступних системах:
  - а) розчин  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  у воді, який знаходиться в рівновазі з паром води, без урахування можливості йонізації солі у воді,
  - б) те ж саме, але з урахуванням можливості повної йонізації з утворенням усіх можливих йонів;
  - в)  $\text{AlCl}_3$  у воді з урахуванням того, що відбувається гідроліз і осадження  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .
2. Кристали купрум(II) сульфату пентагідрату при нагріванні в замкнутому посуді розкладаються і виділяють воду. Визначити число фаз і компонентів, що міститься в даній системі.
3. Амоній хлорид розкладається при нагріванні. Скільки утворюється фаз і компонентів при нагріванні цієї солі в порожньому посуді? Скільки буде фаз і компонентів, якщо перед нагріванням солі в посудину ввести амоніак?
4. У закритій посудині міститься насичений розчин натрій сульфату з надлишком цієї солі при температурі її кипіння. Скільки фаз і компонентів має дана система? Скільки ступенів свободи в даній системі?
5. Поясніть, чому система (розчин калій хлориду і натрій броміду в воді)  $\text{KCl-NaCl-H}_2\text{O}$  розглядається як трьохкомпонентна, тоді як система  $\text{KCl-NaBr-H}_2\text{O}$  вважається чотирикомпонентною.
6. Для кожної з наступних систем встановіть число компонентів:
  - а.)  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{т})$ ,  $\text{NH}_4^+(\text{р-н})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{р-н})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{р})$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{р-н})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ,  $\text{NH}_3(\text{г})$ ,  $\text{OH}^-(\text{р-н})$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}(\text{р-н})$ ;
  - б.)  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{т})$ ,  $\text{NH}_3(\text{г})$ ,  $\text{HCl}(\text{г})$ , де парціальний тиск  $\text{NH}_3$  завжди дорівнює парціальному тиску  $\text{HCl}$ ;
  - в.)  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{т})$ ,  $\text{NH}_3(\text{г})$ ,  $\text{HCl}(\text{г})$ , де парціальний тиск  $\text{NH}_3$  не обов'язково дорівнює парціальному тиску  $\text{HCl}$ ;
  - г.)  $\text{CH}_3\text{COONH}_4(\text{т})$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{р-н})$ ,  $\text{NH}_4^+(\text{р-н})$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{р-н})$ ,  $\text{NH}_3(\text{р-н})$ ,  $\text{OH}^-(\text{р-н})$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{р-н})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{р})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ , з урахуванням гідролізу;
  - д.)  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{т})$ ,  $\text{Ca}^{2+}(\text{р-н})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{р-н})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{р})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ .

# РІВНОВАГА ГОМОГЕННОЇ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ В РОЗЧИНІ

## Лабораторная работа № 6

<b>Завдання до роботи</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Вивчити зміну концентрації йоду в ході оборотної реакції відновлення йонів <math>Fe^{3+}</math> у часі.</li> <li>2. Розрахувати рівноважні концентрації вихідних речовин і продуктів реакції для визначення величини константи рівноваги <math>K_C</math> при різних початкових концентраціях і температурах.</li> <li>3. Встановити залежність константи рівноваги реакції від температури.</li> <li>4. Довести довільний характер перебігу досліджуваної реакції.</li> <li>5. Розрахувати тепловий ефект реакції.</li> </ol>
<b>Об'єкти</b>	Ферум(III) хлорид, калій йодид, натрій тіосульфат
<b>Лабораторне обладнання</b>	Термометри, водяна баня, терези, штатив, фільтрувальний папір. Плоскодонні круглі колби на 100 мл, мірний циліндр, бюретка, лійки, скляні палички.

### Теоретична підготовка до роботи

Основним кількісним законом хімічної рівноваги є закон дії мас:

При хімічній рівновазі відношення добутку рівноважних молярних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних молярних концентрацій вихідних речовин є величиною сталою для даної реакції при сталій  $T$ .

Ця постійна величина ( $K_C$ ) називається **константою рівноваги**.

Для розрахунку констант рівноваги реакцій, що відбуваються в газовому середовищі, застосовують рівноважні парціальні тиски реагентів. Для реакції  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  (где  $a, b, c, d$  – стехіометричні коефіцієнти) константа рівноваги буде мати вигляд

$$K_p = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{p'_C \cdot p'_D}{p'_A \cdot p'_B}$$

Константу рівноваги можна виразити через рівноважні мольні частки реагуючих речовин:

$$K_N = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{N_C^c \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}.$$

$K_N$  є безрозмірною величиною, натомість  $K_C$  і  $K_P$  мають розмірність відповідно:

$$[K_C] = [\text{моль/дм}^3]^{\Delta n} \quad \text{й} \quad [K_P] = [\text{Па}]^{\Delta n},$$

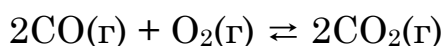
де  $\Delta n = (c + d) - (a + b)$  – різниця алгебраїчних сум стехіометричних коефіцієнтів продуктів реакції і вихідних речовин. Константи рівноваги  $K_P$ ,  $K_C$ ,  $K_N$  взаємопов'язані наступними рівняннями:

$$K_P = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n},$$

$$K_P = K_N \cdot (P)^{\Delta n},$$

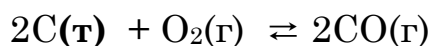
де  $R$  – універсальна газова стала, [ $R = 8,314$  Дж/(моль·К)];  $T$  – абсолютна температура, К;  $P$  – тиск у системі, Па.

Наприклад, для *гомогенної* хімічної реакції



$$K_P = \frac{(p'_{\text{CO}_2})^2}{(p'_{\text{CO}})^2 \cdot p'_{\text{O}_2}} \quad \text{або} \quad K_C = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

Для *гетерогенної* хімічної реакції



$$K_P = \frac{(p'_{\text{CO}})^2}{p'_{\text{O}_2}} \quad \text{або} \quad K_C = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{O}_2]}$$

Константа рівноваги визначає також напрям хімічної реакції, оскільки зв'язана із зміною вільної енергії процесу:

$$\Delta_r G^{0}_{298} = -5,71 \cdot \lg K_{298}, \text{ кДж},$$

$$\Delta_r G^0_T = -R \cdot T \cdot \ln K, \text{ кДж}$$

й залежить від температури:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

де  $K_1$  і  $K_2$  – константи рівноваги, характерні для даної реакції, яка відбувається при двох температурах  $T_1$  і  $T_2$ . Тобто, якщо відомі значення констант рівноваги при двох різних температурах, то можна обчислити тепловий ефект хімічної реакції (якщо прийняти, що тепловий ефект хімічної реакції не залежить від температури).

Стан хімічної рівноваги оборотних реакцій залишається незмінним, поки не змінюються умови зовнішнього середовища (температура, тиск, концентрація речовин). Якщо умови зовнішнього середовища змінити, то швидкості прямої та зворотної реакцій також будуть змінюватися до моменту виникнення нового стану рівноваги, який відповідає новим умовам і відрізняється від попереднього.

Вплив зміни факторів зовнішнього середовища на стан хімічної рівноваги характеризується **принципом ле-Шательє**:

– якщо на систему, яка знаходиться в стані рівноваги, подіяти ззовні, то в самій системі виникають зміни, які послаблюють або припиняють зовнішній вплив.

**Вплив тиску на стан рівноваги.** Тільки для газових систем велике значення має зміна тиску і його вплив на стан рівноваги. Згідно з принципом ле-Шательє при підвищенні тиску хімічна рівновага зміщується в напрямку того процесу (прямої або зворотної реакції), який супроводжується зменшенням об'єму; відповідно зниження тиску викликає зміщення рівноваги в протилежну сторону.



**Анрі Ле Шательє**

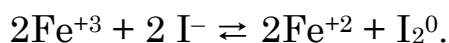
**Вплив температури на стан рівноваги.** Нагрівання системи, що перебуває в стані рівноваги, веде до зміщення хімічної рівноваги в напрямку того процесу (прямої або зворотної реакції), який супроводжується поглинанням теплоти. Тобто, нагрівання прискорює ендотермічну реакцію ( $\Delta H > 0$ ) і знижує швидкість екзотермічної реакції ( $\Delta H < 0$ ). Відповідно, охолодження підвищує швидкість екзотермічного процесу і зменшує швидкість ендотермічного.

## **ОСНОВНІ ЕТАПИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТА**

Вивчається хімічна рівновага оборотної реакції:



Йонно-молекулярне рівняння реакції:

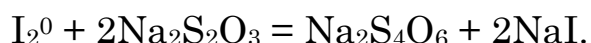


Рівноважний стан цієї оборотної реакції характеризується константою рівноваги

$$K_C = \frac{[\text{Fe}^{+2}]^2 \cdot [\text{I}_2]}{[\text{Fe}^{+3}]^2 \cdot [\text{I}^-]^2}$$

Перебіг реакції можна практично припинити, якщо температуру миттєво знизити до 0 °С (це досягається розбавлянням реакційної системи **льодяною дистильованою водою**). За умови практично повного припинення реакції концентрації усіх частинок реакційної системи можна вважати сталими.

Для встановлення рівноважних концентрацій учасників реакції експериментально визначається рівноважна концентрація  $\text{I}_2^0$  методом титрування йоду, що виділяється в ході реакції, розчином натрій тіосульфату (у присутності розчину крохмалю):



## I. ПІДГОТОВЧИЙ ЕТАП

1. Провести розрахунки і приготувати по 150 мл розчинів  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{KI}$  вказаної у таблиці концентрації.
2. Провести розрахунки і приготувати 100 мл розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , вказаної в таблиці концентрації.
3. Підготувати вісім сухих колб з притертими пробками ємністю 100 мл.

Речовини	Кількість речовин, їх характеристика	Особливості проведення процесу
1. Дистильована вода.	Охолоджена до 0 °С	Для зупинки реакції при титруванні
Реактиви: 1. розчини $\text{FeCl}_3$ , $\text{KI}$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 2. розчин крохмалю	$C(\text{FeCl}_3) = 0,03$ моль/л $C(\text{KI}) = 0,03$ моль/л $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,015$ моль/л	

**Умови проведення реакції:** дослідження проводяться при двох температурах – 25 і 40 °С.

## II. ВИКОНАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

1. Пронумерувавши колби, налити в них з бюреток наступні кількості реагентів:

Розчини	Об'єм розчину, мл			
	Колба № 1	Колба № 2	Колба № 3	Колба № 4
FeCl <sub>3</sub>	50	–	55	–
KI	–	50	–	45

- На 30 хвилин у двох водяних термостатах – один при температурі 25 °С, інший при температурі 40 °С – розмістити по чотири колби з розчинами №1, №2, №3 і №4.
- Після термостатування злити разом розчини, які містяться у колбах №№ 1 і 2, а через 10 хвилин – у колбах №№ 3 і 4:

№ досліду	№ колб, вміст яких зливають разом	Температура
I	№1 + №2	25 °С
II	№3 + №4	25 °С
III	№1 + №2	40 °С
IV	№3 + №4	40 °С

Зафіксувати секундоміром момент зливання розчинів – тобто момент початку хімічної реакції. Колби з одержаними розчинами щільно закрити корками і знову розмістити у термостатах – у кожному з двох термостатів залишається по дві колби, в яких відбувається реакція.

- З кожної з 4 колб через 15 хвилин після змішування розчинів відбирається перша проба для титрування. Для цього:
  - ✓ у конічну колбу ємністю 100 мл наливають 50 мл крижаної дистильованої води.
  - ✓ не виймаючи з термостата колбу, в якій відбувається реакція, відбирають з неї піпеткою 15 мл розчину і виливають пробу в попередньо приготовлену колбу з крижаною водою.
  - ✓ у розчині, що залишився у колбі (продовжує стояти у водяному термостаті), хімічна реакція продовжується.
- У відібраній пробі міститься йод, який утворився в ході реакції – його вміст у відібраній аліквоті визначають титруванням розчином натрій тіосульфату Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Титрування проводять одразу після виливання проби у крижану воду. При титруванні розчином натрій тіосульфату проба поступово набуває блідо-жовтого забарвлення. Після цього додається 3-5 крапель розчину крохмалю і титрування розчином натрій тіосульфату продовжується до зникнення синього забарвлення.

При виливанні проби в крижану воду реакція не зупиняється, а лише сповільнюється, тому через деякий час після завершення титрування синє забарвлення розчину з'являється знову.

6. Відбір проб з кожної колби та титрування проб здійснюється кожні 15 хвилин доти, поки на титрування двох послідовних проб з даної колби не витратиться однаковий об'єм розчину натрій тіосульфату.

Припинення збільшення концентрації йоду вказує на досягнення стану рівноваги в реакції.

## ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТА

1. Результати експерименту записати в таблицю за формою:

№ Дослідів	№ проби	Час від початку реакції, хв	Об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витрачений на титрування проби, мл
I	1	30	
	2	60	
	...		

2. Розрахувати рівноважні концентрації речовин в реакційній системі. Для розрахунку використовують тільки той об'єм розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , який було витрачено на титрування проби в момент рівноваги (фактично на титрування останньої проби).

Основні етапи проведення розрахунків:

- а). За результатами титрування визначити концентрацію йоду  $C(\text{I}_2)$ , який виділяється в ході основної реакції:

$$C(\text{I}_2) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{V_1}{V_2},$$

де  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – молярна концентрація розчину натрій тіосульфату, моль/л;  $V_1$  – кількість розчину натрій тіосульфату, витраченого на титрування йоду в момент рівноваги, мл;  $V_2$  – кількість взятої проби, мл.

- б). Знайти рівноважну концентрацію іонів  $\text{Fe}^{2+}$  – за співвідношенням реагентів у рівнянні хімічної реакції можна написати, що:

$$2C(\text{Fe}^{2+}) = C(\text{I}_2), \text{ тоді } C(\text{Fe}^{2+}) = 1/2C(\text{I}_2).$$

- в). Знайти *початкову концентрацію*  $\text{FeCl}_3$  – вона обчислюється з концентрації вихідного розчину  $\text{FeCl}_3$  та ступеня його розбавлення при змішуванні з розчином калій йодиду:

$$C(\text{FeCl}_3) = C_0(\text{FeCl}_3) \cdot [a/(a + b)],$$

де  $C_0(\text{FeCl}_3)$  – початкова молярність розчину  $\text{FeCl}_3$ , моль/л;  $a$  та  $b$  – об'єми розчинів відповідно  $\text{FeCl}_3$  й  $\text{KI}$ , узятих для проведення реакції.

- г). Знайти *рівноважну концентрацію катіонів*  $\text{Fe}^{3+}$  – вона визначається як різниця початкової концентрації  $\text{FeCl}_3$  і рівноважної концентрації йонів  $\text{Fe}^{2+}$ :

$$C(\text{Fe}^{3+}) = C_0(\text{FeCl}_3) - C(\text{Fe}^{2+}) = C(\text{FeCl}_3) - 1/2C(\text{I}_2).$$

- д). Визначити *рівноважну концентрацію йодид-іона*  $C(\text{I}^-)$  – вона розраховується, виходячи з концентрації вихідного розчину  $\text{KI}$  (аналогічно обчисленню початкової концентрації  $\text{FeCl}_3$  – пункт в):

$$C(\text{KI}) = C_0(\text{KI}) \cdot [b/(a + b)]$$

і рівноважної концентрації йоду:

$$C(\text{I}^-) = C(\text{KI}) - 1/2C(\text{I}_2)$$

де  $C_0(\text{KI})$  – початкова молярність розчину  $\text{KI}$ , моль/л.

3. Обчислити *константу рівноваги*  $K_c$  для кожного з розчинів за формулою:

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

4. Знайти *середню константу рівноваги* при даній температурі – обчислюється як напівсума значень  $K_c$ , отриманих для кожного з досліджуваних розчинів.

5. Результати розрахунків представити у вигляді таблиці за формою:

Експериментальні результати та розрахунки	Дослід при температурі 25 °С		Дослід при температурі 40 °С	
	Колба 1	Колба 2	Колба 1	Колба 2
$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , мл (рівноважний стан)				
$C(\text{I}_2)$ , моль/л				
$C(\text{Fe}^{2+})$ , моль/л				
$C(\text{Fe}^{3+})$ , моль/л				
$C(\text{I}^-)$ , моль/л				
$K_c$				
Середня $K_c$				



6. Використовуючи отримані значення констант рівноваги при двох температурах, розрахувати *тепловий ефект* досліджуваної реакції:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

7. Використовуючи отримані значення константи рівноваги при двох температурах визначити, як змінюється ймовірність перебігу реакції при нагріванні. Для цього скористатись формулами

$$\Delta_r G = -R \cdot T \cdot \ln K \quad \text{та} \quad \Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$$

## 8. Висновки.

- ✓ Керуючись принципом Ле Шательє, пояснити, як впливають зовнішні чинники (тиск, температура, концентрації речовин) на зміщення рівноваги даної хімічної реакції.
- ✓ Обґрунтувати термодинамічний тип реакції.

## Контрольні питання

1. Поняття термодинамічного потенціалу.
2. Ізохорно-ізотермічний та ізобарно-ізотермічний потенціал.
3. Умови термодинамічної рівноваги.
4. Ізотерма, ізобара й ізохора хімічної реакції.
5. Хімічна спорідненість.
6. Закон дії мас.
7. Константа рівноваги ( $K_p$ ,  $K_c$  і  $K_N$ ). Зв'язок між ними.
8. Залежність константи рівноваги від температури.
11. Термодинамічні потенціали. Їх застосування для характеристики хімічної реакції.
12. Умови довільного переходу системи з одного рівноважного стану в інший.
13. Умови рівноважного стану системи.
14. Що називають «хімічною рівновагою»?
16. Що називають «хімічною спорідненістю речовин»?

## Задачі

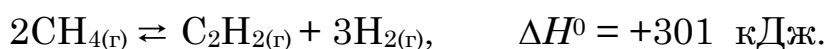
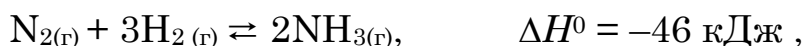
1. Визначити  $K_p$  для реакції



при  $T = 1473 \text{ К}$ , якщо:  $\Delta H^0 = 375,64 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S^0 = 0,2 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$ .

2. Пояснити, як зміниться значення константи рівноваги при:
- збільшенні концентрації вихідних речовин або продуктів реакції;
  - використанні каталізатора;
  - збільшенні або зменшенні температури;
  - збільшенні тиску;

для таких хімічних реакцій:



Знайти кількість тепла, що виділяється при утворенні 44,8 л (н.у.) амоніаку.

3. Для реакцій:

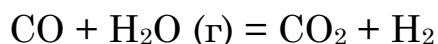


обчислити ізобарно-ізотермічний потенціал  $\Delta G^0$  і дати висновок про можливість їх перебігу при стандартних умовах, використовуючи дані таблиці:

Речовина	$\Delta_f G^0$ кДж/моль	Речовина	$\Delta_f G^0$ кДж/моль
$\text{C}_2\text{H}_2$	+209,7	$\text{NH}_3(\text{г})$	- 16,55
$\text{C}_6\text{H}_6$	+123,48	$\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2(\text{г})$	- 198,0
$\text{CO}_2(\text{г})$	- 394,89	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{р})$	- 171,4
$\text{H}_2\text{O}(\text{р})$	- 237,5	$\text{C}_3\text{H}_6$	+ 61,70

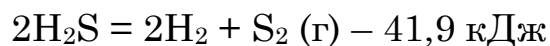
Визначити константу рівноваги реакцій (в стандартних умовах).

4. Пояснити, як вплине підвищення тиску на рівноваги реакцій



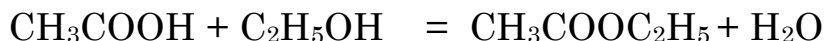
5. Пояснити, в яку сторону змістяться рівноваги реакцій





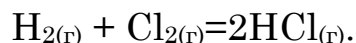
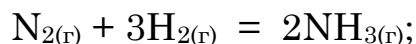
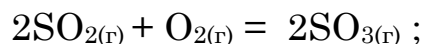
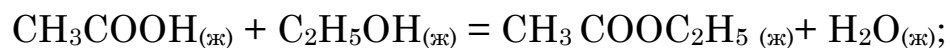
а) при підвищенні температури; б) при підвищенні тиску.

6. Константа рівноваги реакції:



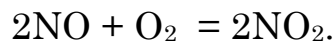
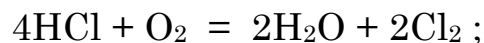
дорівнює 9. Визначити концентрації речовин в стані рівноваги, якщо для реакції було взято по 1 молю  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (об'єм суміші становить 2л моль/л).

7. Пояснити, в яких з наведених нижче реакцій збільшення об'єму призведе до зміщення рівноваги:



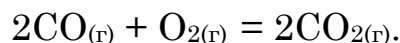
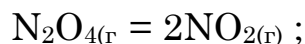
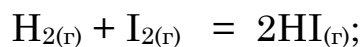
Написати вираз закону дії мас для кожної з наведених реакцій.

8. Пояснити, в який бік зміститься рівновага наведених нижче реакцій внаслідок зменшення об'єму в 3 рази:



Відповідь обґрунтувати розрахунками.

9. Пояснити, в яких із зазначених нижче систем збільшення тиску в 2 рази викличе зміщення рівноваги. Якщо рівновага зміщується, то вказати, в якому напрямку це відбувається:



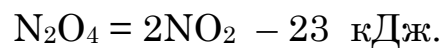
Написати вираз закону дії мас для кожної з наведених систем.

Відповідь обґрунтувати розрахунками.

10. Пояснити, в яку сторону зміститься рівновага, внаслідок збільшення температури для зазначених нижче систем:

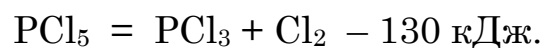


11. Вказати, як можна підвищити вихід нітроген(II) оксиду в наступних реакціях:



Відповідь обґрунтувати розрахунками.

12. Вказати, як можна підвищити вміст  $\text{PCl}_3$  у рівноважній системі:



# **КІНЕТИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ**

# ВИВЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

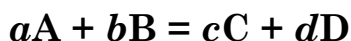
## Лабораторна робота № 7

<b>Завдання до роботи</b>	1. Изучить зависимость скорости реакции от концентрации реагентов при комнатной температуре; 2. Изучить влияние температуры на скорость химической реакции
<b>Об'єкти</b>	Натрій тіосульфат
<b>Лабораторне обладнання</b>	Терези, штатив, фільтрувальний папір. Дворога пробірка, бюретка і урівняльний циліндр, мірний циліндр, лійка, скляні палички.

### Теоретична підготовка до роботи

**Швидкість хімічної реакції** – це число елементарних актів хімічної реакції, що відбуваються за одиницю часу в одиниці об'єму (для гомогенних реакцій) або на одиниці поверхні (для гетерогенних реакцій).

Швидкість гомогенної хімічної реакції визначається за зміною концентрації будь-якої з реагуючих речовин за одиницю часу. Зазвичай концентрації виражають у моль/л, а час в секундах. Наприклад, швидкість реакції



може бути визначена або за зменшенням концентрації речовин А й В, або за накопиченням продуктів реакції С і D. Оскільки всі речовини цієї реакції взаємодіють у стехіометричних співвідношеннях, то швидкість реакції може бути виражена через зміну концентрації будь-якого реагенту. Отже, при фіксованій температурі швидкість гомогенної реакції  $v_i$  визначається спадом або приростом концентрації реагенту  $C_i$  за нескінченно малий час  $d\tau$ :

$$v_i = \pm \frac{dC_i}{d\tau}.$$

Так, швидкість гомогенної хімічної реакції  $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} = 2NH_{3(r)}$  може бути виражена співвідношенням:

$$v = -\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}.$$

### **Закон дії мас (закон Гульдберга і Вааге).**

Швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку молярних концентрацій реагуючих речовин (або парціальних тисків для газоподібних речовин) у певних показниках степеня, які лише для гомогенної простої хімічної реакції дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Математичний вираз закону дії мас називається **основним кінетичним рівнянням**, яке пов'язує швидкість хімічної реакції з концентрацією реагуючих речовин:

$$\begin{aligned}\vec{v} &= k_1 \cdot C(A)^m \cdot C(B)^r \\ \vec{v} &= k_{-1} \cdot C(C)^p \cdot C(D)^q,\end{aligned}$$

де  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  і  $C_D$  – концентрації реагентів А, В і продуктів С, D (моль/л);  $m$ ,  $r$ ,  $p$ ,  $q$  – показники степеня;  $k$  – коефіцієнт пропорційності, який називається *константою швидкості хімічної реакції*.

**Константа швидкості  $k$  реакції** – це швидкість реакції при концентраціях реагентів, що дорівнюють 1 моль/л. Вона залежить від природи речовин, які взаємодіють між собою, температури, але не залежить від концентрації реагентів. За фізичним змістом константа швидкості реакції є мірою реакційної здатності реагентів при даній температурі.

За виглядом кінетичного рівняння визначається порядок реакції ( $N$ ). Загальний кінетичний порядок реакції ( $N$ ) дорівнює сумі степенів ( $m + r$ ) при концентраціях (або тисках) в кінетичному рівнянні:

$$N = m + r \text{ (для прямої реакції)}$$

або 
$$N = p + q \text{ (для зворотної реакції).}$$

Будь-який показник степеня, взятий окремо ( $m$ ,  $r$ ,  $p$ ,  $q$ ), називається порядком реакції по даній речовині.

Для *складних реакцій* порядок залежить від молекулярності окремих стадій.

---

Швидкість складних хімічних процесів визначається швидкістю найбільш повільної реакції, яка є лімітуючою стадією усього процесу.

---

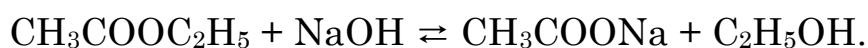
При вивченні кінетики, реакції зазвичай класифікують за ознакою кінетичного порядку:

$$\begin{aligned}
 n = 0 & \quad (\text{нульовий порядок}) \quad -\frac{dc}{dt} = k_0 \\
 n = 1 & \quad (\text{перший порядок}) \quad -\frac{dc}{dt} = k_1c \\
 n = 2 & \quad (\text{другий порядок}) \quad -\frac{dc}{dt} = k_2c^2 \\
 n = 3 & \quad (\text{третій порядок}) \quad -\frac{dc}{dt} = k_3c^3
 \end{aligned}$$

Зустрічатися із загальним кінетичним порядком вище третього практично не доводиться. На практиці часто порядок реакції буває дробовим, що пояснюється складним механізмом перебігу реакції. Проте порядок реакції не вказує на справжній механізм реакції, а показує лише залежність швидкості реакції від концентрації реагентів. Механізм реакції може бути надзвичайно складним, а сама реакція багатоступінчастою.

Кожний елементарний акт складної реакції можна характеризувати поняттям молекулярності. **Молекулярність** – це число молекул, що беруть участь в одному елементарному акті взаємодії. Молекулярність і порядок реакції співпадають у рідкісних випадках – тільки для найпростіших реакцій, або коли одна зі стадій є лімітуючою, тобто визначає швидкість усього процесу в цілому. Молекулярність лімітуючої стадії співпадає з числом молекул, що беруть участь у реакції за рівнянням реакції.

Прикладом реакції, яка характеризується кінетичним рівнянням другого порядку, є процес омилення етилацетату:



Дана реакція відбувається практично до кінця, тому може вважатися односторонньою. Швидкість її пропорційна концентрації естеру та луку, і визначається рівнянням:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

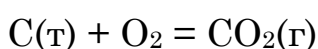
де  $a$  – початкова концентрація луку,  $b$  – початкова концентрація естеру,  $x$  – кількість луку й естеру, що була використана на реакцію на момент часу  $t$ ,  $(a-x)$  – концентрація луку на даний момент часу,



$(b - x)$  – концентрація естеру на даний момент часу. В інтегральній формі рівняння набуває вигляду:

$$\frac{1}{a-b} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k \cdot t$$

У разі *гетерогенних* реакцій концентрації твердих фаз залишаються незмінними (реакції відбуваються на поверхні поділу) – ці сталі концентрації об'єднують з константою швидкості і отримують нову сталу величину. Таким чином, до основного кінетичного рівняння не входить концентрація твердої фази. Наприклад, для реакції горіння вугілля



швидкість реакції пропорційна тільки концентрації кисню:

$$v = k \cdot C_{\text{O}_2}$$

### Вплив температури на швидкість реакції

Температура впливає на швидкість реакції – при збільшенні температури швидкість реакції зростає. Вплив температури на швидкість реакції можна встановити наближено і точно. Наближеною є оцінка за **правилом Вант-Гоффа**:

---

підвищення температури на кожні 10 °С збільшує швидкість реакції приблизно в 2 - 4 рази.

---

Математично ця залежність виражається рівнянням:

$$v_{\text{кін.}} = v_{\text{поч.}} \cdot \gamma^{\Delta t/10}$$

де  $\Delta t = t_{\text{кін.}} - t_{\text{поч.}}$  – різниця кінечної й початкової температур;  $\gamma$  – температурний коефіцієнт швидкості реакції;  $v_{\text{поч.}}$ ,  $v_{\text{кін.}}$  – швидкості реакції при початковій і кінечній температурах.

При збільшенні температури зростає і константа швидкості реакції. Відношення, що показує, у скільки разів збільшилася константа швидкості при збільшенні температури на 10°, називається температурним коефіцієнтом швидкості реакції:

$$\gamma = \frac{k_{t+10^\circ}}{k_t}$$

де  $k_t$ ,  $k_{t+10^\circ}$  – константи швидкості при температурах  $t$  і  $t+10^\circ$ .

## ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТА

У роботі вивчається швидкість реакції взаємодії натрій тіосульфату з нітратною кислотою. Процес цей є багатостадійною хімічною реакцією:

1.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaNO}_3$
2.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{S}\downarrow$
3.  $\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,

У результаті реакції поступово, у міру розкладання слабкої тіосульфатної кислоти, утворюється осад твердої сірки. Спочатку з'являються високодисперсні частинки осаду, зважені в об'ємі середовища, – це веде до слабкої опалесценції розчину. Надалі частинки укрупнюються, їх кількість зростає, в результаті чого розчин стає каламутним з жовтуватим відтінком і явище опалесценції зникає:



Тривалість періоду між початком реакції і видимим її результатом – утворенням осаду – залежить від концентрації вихідних реагентів і температури. Саме цей проміжок часу пов'язаний зі швидкістю реакції: *чим менше тривалість утворення осаду, тим більше швидкість реакції.*

З трьох наведених вище стадій реакції перша і третя відбуваються практично миттєво, а друга – повільно. Тому саме друга стадія і визначить швидкість сумарного процесу: тобто швидкість реакції буде залежати тільки від концентрації тіосульфатної кислоти  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . За умови надлишку кислоти (сульфатної, ацетатної тощо) кількість  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  є пропорційною кількості натрій тіосульфату  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Таким чином, основне кінетичне рівняння для реакції запишеться так:

$$v = k \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

### I. ПІДГОТОВЧИЙ ПЕРІОД РОБОТИ

1. Приготувати розчин нітратної кислоти з молярною концентрацією еквівалента  $C(1/zX) = 1$  моль/л.
2. Приготувати розчин натрій тіосульфату з молярною концентрацією еквівалента  $C(1/z\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$  моль/л.

3. Приготувати по 45 мл розчинів натрій тіосульфату різної концентрації. Склад реакційної суміші зазначено у таблиці (табл. 1). Для цього у три стакани внести:
- ✓ у перший – 15 мл вихідного розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і 30 мл води,
  - ✓ у другу – 30 мл вихідного розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і 15 мл води,
  - ✓ у третю – 45 мл вихідного розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  без додавання води.

Таблиця 1

Склад реакційної суміші

№ п/п	Об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мл	Об'єм $\text{H}_2\text{O}$ , мл	Загальний об'єм розчину, мл	Початкова концентрація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , (умовна)	Об'єм розчину $\text{HNO}_3$ , мл	Концентрація розчину $\text{C}(1/z \text{HNO}_3)$ , моль/л
1	5	10	15	1С	10	2
2	10	5	15	2С		
3	15	0	15	3С = 1 моль/л		

4. Підготувати киплячу дистильовану воду.

## II. ПРОВЕДЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

1. Провести три досліди *при температурі  $t_1$* .

У три пробірки вносять однаковий об'єм  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – по 10 мл. У кожну пробірку до розчину кислоти доливають по 15 мл розчинів  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  з різними початковими концентраціями натрій тіосульфату, відповідно таблиці 1 (досліди № 1 - 3).

У той момент, коли в пробірку до розчину кислоти додають розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  потрібно включити секундомір. За секундоміром виміряти час від початку реакції до появи в розчині помітної опалесценції.

2. Зафіксувати час *слабкого помутніння* розчину у кожному з трьох дослідів і результати спостережень занести в таблицю за формою:

Час перебігу реакції за секундоміром, $\tau$ (с)									
Спостереження									

3. Повторити аналогічні дослідження при *більш високій температурі  $t_2$* , використовуючи водяну баню. Для цього в склянки об'ємом 150 мл налити гарячу воду (приблизно на 1/2 висоти склянки) і розбавити її певним об'ємом дистильованої

води кімнатної температури так, щоб у результаті температура була на 10 °С вище від температури кімнатної води ( $\approx 35$  °С). Термометром заміряти температуру в стаканах. Потім у стакани опустити три пробірки, в які попередньо внести по 10 мл розчину кислоти. Не виймаючи з стакану пробірку з кислотою, додати в кожен стакан по 15 мл розчину натрій тіосульфату відповідної концентрації, згідно з табл.1. У момент додавання розчину солі включити секундомір.

За секундоміром виміряти час від моменту реакції до появи легкої опалесценції і результати спостережень занести в таблицю за формою:

Час перебігу реакції за секундоміром, $\tau$ (с)									
Спостереження									

- Підвищити температуру водяної бані ще на 10 ° ( $\approx 45$  °С). Повторити всі операції в тій же послідовності. Отримані дані також занести в таблицю.

## ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТА

- За рівнянням  $v_{\xi_{\text{GV}}} = 1/\tau$  обчислити відносну швидкість кожної реакції, проведеної при трьох різних концентраціях натрій тіосульфату і трьох температурах. Для розрахунків вибрати лише той час перебігу реакції (показання секундоміра), при якому з'явилась легка опалесценція.
- Отримані дані вписати в таблицю за формою:

№ п/п	Час перебігу реакції за секундоміром, $\tau$ (с)	Умовна швидкість реакції $v = 1/\tau$ , (умовні одиниці)
Кімнатна температура : $t_1 = 20$ °С		
1		
2		
3		
$t_2 =$ °С		
1		
2		
3		
$t_3 =$ °С		
1		
2		
3		

3. Побудувати графік залежності швидкості реакції від концентрації натрій тіосульфату в координатах  $v_{\text{ум}} - C_{\text{ум.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ .
4. Показати вплив температури на швидкість реакції, для чого побудувати графік в координатах  $v_{\text{ум.}} - t, ^\circ\text{C}$ .
5. Визначити температурний коефіцієнт швидкості реакції, використовуючи рівняння Вант-Гоффа

$$v_{\text{кін.}} = v_{\text{поч.}} \cdot \gamma^{\Delta t/10}$$

6. **Висновки:**

- ✓ пояснити характер залежності швидкості досліджуваної хімічної реакції від концентрації  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;
- ✓ пояснити вплив температури на швидкість даної реакції;
- ✓ пояснити, чому для побудови графічної залежності швидкості реакції від концентрації солі як першу точку правомірно використовувати точку початку координат.
- ✓ пояснити, чому графічна залежність швидкості реакції від температури не може виражатися прямою лінією. Використовуючи рівняння Вант-Гоффа, встановити форму лінії і відповісти, чому не можна починати цю лінію від початку координат.

**Контрольні питання**

1. Пояснити, які реакції називаються гомогенними і гетерогенними. Навести приклади.
2. Надйти визначення середньої та дійсної швидкості хімічної реакції.
3. Пояснити, як можна визначити швидкість хімічної реакції.
4. Чинники, що впливають на швидкість хімічної реакції.
5. Вплив концентрації на швидкість хімічної реакції. Закон дії мас. Кінетичне рівняння хімічної реакції.
6. Порядок реакції. Як за допомогою методу підстановки можна визначити, що дана реакція а) нульового порядку; б) першого порядку; в) другого порядку?
8. Молекулярність реакції. У якому випадку молекулярність реакції і порядок реакції за кінетичним рівнянням можуть чисельно збігатися?

9. Константа швидкості реакції. Фізичний зміст константи швидкості хімічної реакції. Від яких факторів залежить константа швидкості хімічної реакції?

### Задачі

1. Напишіть основне кінетичне рівняння для наступних реакцій:  
а)  $N_2 + O_2 \rightarrow$       б)  $C + O_2 \rightarrow$       в)  $FeO + H_2 \rightarrow$
2. Напишіть вираз константи рівноваги гомогенної хімічної реакції:  $2A + B \rightleftharpoons 3C + 2D$ .
3. Знайти значення константи швидкості реакції  $A + B \rightarrow AB$ , якщо при концентраціях речовин А і В, що дорівнюють відповідно 0,05 і 0,01 моль/л, швидкість реакції дорівнює  $5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·хв).
4. Як зміниться швидкість реакції  $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ , якщо підвищити концентрацію CO у 3 рази, а концентрацію  $O_2$  – у 2 рази?
5. У скільки разів зміниться швидкість реакції  $2A + B \rightarrow A_2B$ , якщо концентрацію речовини А збільшити в 3 рази, а концентрацію речовини В зменшити в 3 рази?
6. Як зміниться швидкість реакції  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ , якщо зменшити тиск у системі в 3 рази?
7. У скільки разів у системі  $2A_2 + B_2 \rightarrow 2A_2B$  потрібно збільшити концентрацію речовини  $B_2$ , щоб при зменшенні концентрації речовини  $A_2$  в 4 рази швидкість прямої реакції не змінилася?
8. У скільки разів зросте швидкість реакції при підвищенні температури від 10 до 50 °С, якщо температурний коефіцієнт її швидкості дорівнює 2?
9. При підвищенні температури від 20 до 50 °С швидкість деякої реакції зросла в 27 разів. Знайти температурний коефіцієнт швидкості даної реакції.
10. При 150 °С деяка хімічна реакція закінчується за 16 хвилин. За який час ця реакція закінчиться при 180 °С, якщо температурний коефіцієнт її швидкості дорівнює 2?

# ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ НА ПРИКЛАДІ КАТАЛІТИЧНОГО РОЗКЛАДУ ГІДРОГЕНУ ПЕРОКСИДУ

## Лабораторна робота № 8

<b>Завдання до роботи</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Вивчити кінетичні закономірності реакції розкладу гідроген пероксиду при кімнатній температурі у присутності піролюзиту;</li> <li>2. Експериментально визначити константу швидкості реакції;</li> <li>3. Експериментально визначити порядок реакції;</li> <li>4. Вивчити вплив каталізатора (піролюзит) на швидкість хімічної реакції.</li> </ol>
<b>Об'єкти</b>	Гідроген пероксид.
<b>Лабораторне обладнання</b>	Терези, штатив, фільтрувальний папір. Дворога пробірка, бюретка і егшее ата циліндр, мірний циліндр, лійка, скляні палички.

**Каталізатор** – це речовина, яка:

- ✓ різко змінює швидкість реакції,
- ✓ запускає хімічну реакцію, якщо вона не відбувається, але принципово можлива, тобто  $\Delta_r G < 0$ .

Сам каталізатор (*Cat*) приймає участь у проміжних стадіях процесу, ег регенерується в кінці реакції так, що стехіометрично в реакції він участі не егш. Згідно з IUPAC, каталізатор – це речовина, яка збільшує швидкість, ег не змінює енергію Гіббса реакції.

---

Прийнято вважати, що каталіз – це насамперед зменшення енергії активації реакції.

---

Усі каталітичні процеси поділяються на гомо- і егшее аталітичні.

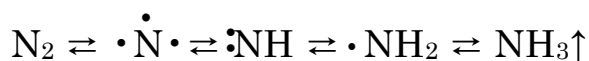
При **гетерогенному каталізі** каталізатор і реагенти – компоненти різних фаз. Одним з перших процесів гетерогенного каталізу, здійсненим німецькими хіміками Ф. Габером і К. Бошем, був егшее , що дозволяє перетворити атмосферний азот у суміші з воднем на амоніак:



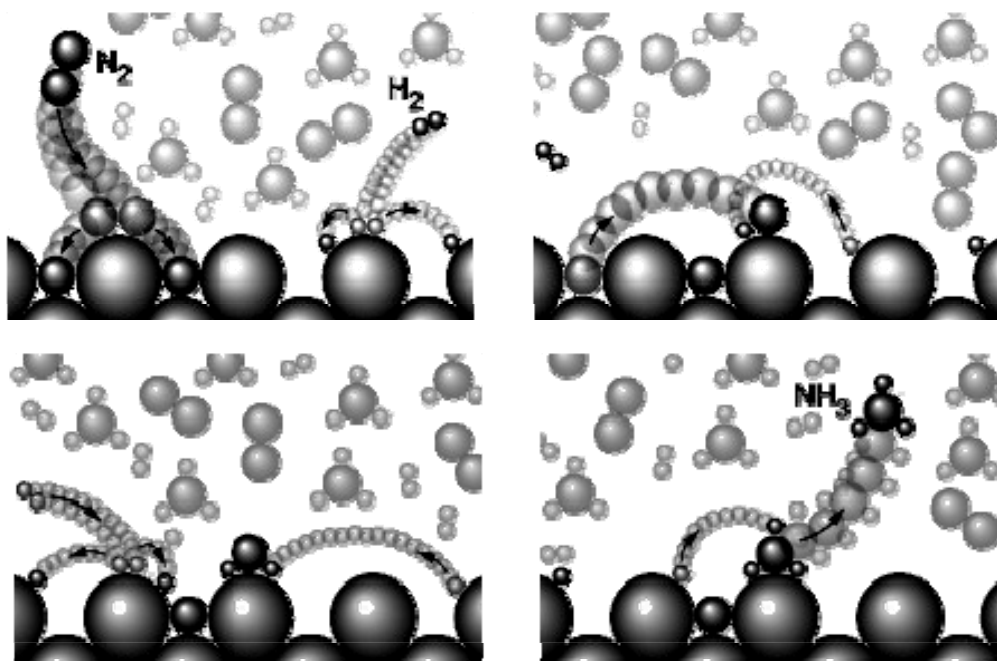
єгшее відбувається у присутності каталізатора – металічного заліза з домішками оксидів Алюмінію і Калію – при температурі 400-600 °С і тиску до 1000 атмосфер (рис.14).

На поверхні чистого заліза молекули азоту спочатку адсорбуються («прилипають» до поверхні), а потім частково розпадаються на атоми, тобто дисоціюють:  $N_2 \rightleftharpoons$  Цей єгшее проходить украй повільно, тому дисоціація молекул азоту лімітує весь єгшее синтезу амоніаку і визначає його сумарну швидкість. Точно так же на поверхні заліза розпадаються на атоми і молекули водню, але цей процес відбувається значно єгшее.

Приєднання атомів Гідрогену до атомів Нітрогену проходить на поверхні каталізатора поетапно: спочатку приєднується один атом, потім два, потім три, а на проміжних стадіях утворюються радикали:



Виявилося, що найменш міцно адсорбується на поверхні каталізатора молекула амоніаку, що і дозволяє їй легко відділятися від каталізатора (схема).



**Рис.14. Процес Габера-Боша: синтез амоніаку  $NH_3$  з водню  $H_2$  і атмосферного азоту  $N_2$ .**

Каталізатор - хімічно модифікована поверхня частинок заліза. На ній водень і азот розриваються на індивідуальні атоми, а потім реагують між собою, утворюючи проміжні продукти  $:NH$  і  $\cdot NH_2$ . Потім вони перетворюються на амоніак, який відокремлюється від поверхні каталізатора.



Кінетика синтезу амоніаку характеризується кінетичним рівнянням Тьомкіна - Пижової:

$$v = k_1 P_{N_2} \left( \frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{0,5} - k_{-1} \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{0,5}$$

Зазвичай каталізатори збільшують швидкість реакції.

Для гідроген пероксиду в кислому середовищі характерний екзотермічний розпад, який відбувається повільно згідно з рівнянням:



Каталітична реакція розкладання  $H_2O_2$  є двостадійною:

1.  $H_2O_2 = H_2O + O$  повільний процес;
2.  $O + O = O_2$  миттєвий процес.

*Оскільки сумарна швидкість реакції визначається повільною першою стадією, яка відноситься до реакції першого порядку, то кінетичне рівняння цієї реакції  $v = k_1 \cdot C(H_2O_2)$ , де порядок реакції – 1.*

Чистий гідроген пероксид – речовина дуже небезпечна, оскільки за деяких умов можливе його розкладання з вибухом з виділенням 98 кДж/моль (34 г  $H_2O_2$ ). Це дуже велика енергія: вона більше, ніж та, яка виділяється при утворенні 1 моля HCl при вибуху суміші водню і хлору; її достатньо для повного випаровування води, об'єм якої в 2,5 разів більше, ніж утворюється в реакції його розкладання. Небезпечні і концентровані водні розчини  $H_2O_2$ , в їх присутності легко самозаймається велика кількість органічних сполук, а при ударі такі суміші можуть вибухати. Для зберігання концентрованих розчинів використовують емності з особливо чистого алюмінію або парафінований скляний посуд.

Частіше зустрічаються з менш концентрованим розчином  $H_2O_2$  з масовою часткою 30 %, який називається пергідролем, але і такий розчин небезпечний: викликає опіки на шкірі (при його дії шкіра відразу ж біліє через знебарвлення барвників), при попаданні домішок можливе вибухове скипання.

Прискорюють розкладання  $H_2O_2$  тверді каталізатори (скло, метали, зокрема, платина, солі і оксиди металів, вугілля тощо).

Іноді розкладання  $H_2O_2$  викликають навіть сліди домішок, які майже не виявляються аналітично. Так, одним з найефективніших каталізаторів виявився золь металічного осмію: сильна його каталітична дія спостерігалася навіть при розбавленні 1:10<sup>9</sup>, тобто 1 г Os на 1000 т води. Активними каталізаторами є колоїдні розчини паладію, платини, іридію, золота, срібла, а також тверді оксиди деяких металів –  $MnO_2$ ,  $Co_2O_3$ ,  $PbO_2$  тощо.

Розкладання може відбуватись дуже бурхливо. Так, якщо маленьку щіпку  $MnO_2$  кинути в пробірку з розчином  $H_2O_2$  з  $\omega = 30$  %, з пробірки виривається

стовп пари з бризками рідини. З більш концентрованими розчинами відбувається вибух. Вибухи  $\text{H}_2\text{O}_2$  пояснюються сильною екзотермічністю реакції, ланцюговим характером процесу і значним зниженням енергії активації розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$  у присутності різних речовин:

Каталізатор	Енергія активації, кДж/моль	Відносна швидкість реакції при 25° С
Без каталізатора	73	1
Йони $\Gamma$	56	$1,1 \cdot 10^3$
Платина	48	$2,3 \cdot 10^4$
Йони $\text{Fe}^{2+}$	42	$2,5 \cdot 10^5$
Каталаза	7	$3 \cdot 10^{11}$

Більш спокійно розклад відбувається на поверхні платини. При цьому на швидкість реакції сильний вплив має стан поверхні. Німецький хімік Вальтер Шпрінг провів наприкінці 19 ст. такий дослід. У ретельно очищеній і відполірованій платиновій чашці реакція розкладання розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  з масовою часткою  $\omega = 38\%$  не починалась навіть при нагріванні до 60 °С. Але, після того як голкою збуло зроблено на дні чашки ледве помітну подряпину, то вже холодний (при 12 °С) розчин починав виділяти на місці подряпини бульбашки кисню, а при нагріванні розкладання вздовж цього місця помітно посилилось. Якщо ж в такий розчин ввести губчасту платину, що має дуже велику поверхню, то  $\text{H}_2\text{O}_2$  розкладається з вибухом.

**Мікрогетерогенний каталіз** пов'язаний зазвичай з дією ферментів як каталізаторів. Наприклад, фермент каталаза міститься в крові; саме завдяки дії цього фермента аптечний «перекис водню» «скипає» від виділення кисню, коли його використовують у цілях дезінфекції ран. Реакція розкладання концентрованого розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  під дією каталази допомагає жуку-бомбардиру боротися з ворогами, випускаючи в них гарячий струмінь. Інший фермент – пероксидаза діє інакше: він не розкладає  $\text{H}_2\text{O}_2$ , але в його присутності відбувається окиснення гідроген пероксидом інших речовин.

Ферменти, що впливають на реакції гідроген пероксиду, відіграють велику роль у життєдіяльності клітини. Так, за участі кисню, що надходить з легень, в організмі відбуваються реакції окиснення, які є джерелом енергії. На проміжних етапах цих реакцій утворюється  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Він є шкідливим для клітини, оскільки викликає необоротне ушкодження різних біомолекул. Захисним механізмом від накопичення  $\text{H}_2\text{O}_2$  у клітинах є ферменти каталаза і пероксидаза, які спільно перетворюють  $\text{H}_2\text{O}_2$  на воду і кисень.

## ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТА

У роботі використовується газометричний спосіб, який дозволяє виміряти об'єм кисню, що виділяється при розкладанні  $\text{H}_2\text{O}_2$  у присутності твердого каталізатора – піролюзиту, і визначити з достатньою точністю середню швидкість реакції за короткі

проміжки часу, побудувати криві зміни швидкості реакції в часі. Швидкість реакції оцінюють за кількістю газу  $O_2$ , що виділяється, яка пропорційна кількості гідроген пероксиду, що розклався.

Максимальний об'єм кисню, який можна було б отримати за рахунок повного розкладання  $H_2O_2$ , що міститься в досліджуваному розчині, визначають окремо титриметричним методом.

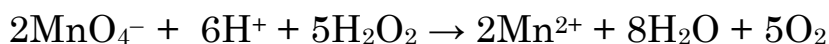
## I. ПІДГОТОВЧИЙ ПЕРІОД РОБОТИ

1. **Приготувати 50 мл досліджуваного розчину.** Для цього відміряти 25 см<sup>3</sup> вихідного розчину  $H_2O_2$  ( $\omega = 3\%$ ) і розбавити його до 50 см<sup>3</sup>. Після ретельного перемішування:

- ✓ відбирають для аналізу 10 см<sup>3</sup> приготованого розчину;
- ✓ залишають для проведення кінетичних вимірювань по 15 см<sup>3</sup> розчину (дослід повторюють не менше 3 разів).

2. **Визначити точну молярну концентрацію приготованого розчину  $H_2O_2$  (моль/см<sup>3</sup>) шляхом титрування калій перманганатом.**

- ✓ Беруть три аліквоти по 2 см<sup>3</sup> разбавленого розчину  $H_2O_2$  з масовою часткою 1,5 % (приготовленого за п.1.1.);
- ✓ проби заливають у конічні колби з розчином сульфатної кислоти ( $V = 20$  см<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4) = 0,15$  моль/л);
- ✓ титрують кожну пробу розчином  $KMnO_4$  ( $C(KMnO_4) = 0,02$  моль/л: 3,1607 г у 1000 см<sup>3</sup> розчину) до появи стійкого в продовж 1 - 2 хвилин рожевого забарвлення.
- ✓ Після цього знаходять середнє з трьох значень об'єму калій перманганата  $V$  (см<sup>3</sup>), що пішов на титрування. *Проводять обчислення згідно з рівнянням реакції*



на 1 моль  $KMnO_4$  припадає 2,5 моля  $H_2O_2$ . Тоді концентрацію гідроген пероксиду в 2 мл аліквоти можна визначити, користуючись формулами:

$$C(1/2H_2O_2) = \frac{C(1/5KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)}{V(H_2O_2)}$$

$$C(1/2H_2O_2) = \frac{0,02 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot V}{2} = 5 \cdot 10^{-5} \cdot V(KMnO_4), \text{ моль/см}^3;$$

$$C(H_2O_2) = 1/2 C(1/2H_2O_2) = (5/2) \cdot 10^{-5} \cdot V(KMnO_4), \text{ моль/см}^3.$$

Отже, вміст гідроген пероксиду в об'ємі 15 см<sup>3</sup>, який береться для кінетичних досліджень, становить:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}_2) = (75/2) \cdot 10^{-5} \cdot V(\text{KMnO}_4), \text{ моль.}$$

3. **Розрахувати максимальний об'єм кисню**, який виділяється при розкладанні гідроген пероксиду в 15 мл досліджуваного розчину.

При каталітичному розкладанні гідроген пероксиду на кожні дві її молекули віделяється тільки одна молекула кисню. Тоді

$$\nu(\text{O}_2) = \frac{\nu(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}.$$

Використовуючи формулу Клапейрона - Менделєєва можна визначити об'єм кисню, який буде дорівнювати:

$$V(\text{O}_2) = \frac{\nu \cdot R \cdot T}{2p(\text{O}_2)}$$

Далі потрібно врахувати, що парціальний тиск кисню дорівнює атмосферному (Па), а об'єм газу необхідно виразити в м<sup>3</sup>:

$$V_{\infty}(\text{O}_2) = V_{\text{KMnO}_4} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \cdot 15 \cdot 10^6 \cdot 8,314 \cdot T / (2 \cdot 2 P_{\text{атм}}) = 1558,88 \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot T / P_{\text{атм}}.$$

4. **Зібрати прилад**, рис. 15. Висушений реакційний посуд 1 з каталізатором і воронкою 3 з'єднують відповідно до схеми і перевіряють герметичність системи. Для цього тиск усередині системи приводять до атмосферного:

- ✓ встановлюють на довільній висоті рівень води в бюретці 6 і урівняльній склянці 7,
- ✓ кілька разів повертають кран 5 так, щоб простір над рідиною з'єднувався або з реактором, або з атмосферою;

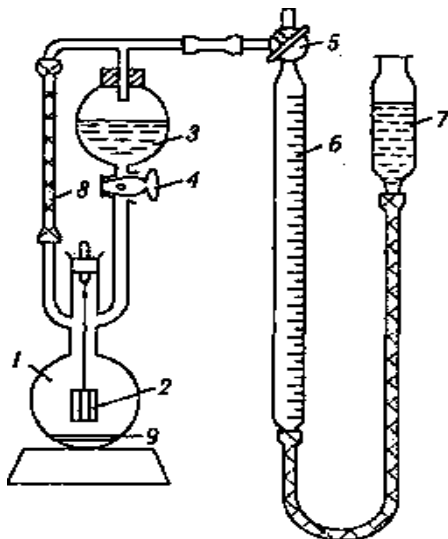


Рис. 15. Установка для вивчення каталітичного розкладання гідроген пероксиду:

1 – реакційна колба; 2 – пластинка, покрита платиновою чорню; 3 – лійка для розчину гідроген пероксиду; 4 – кран; 5 – трьохходовий кран; 6 – газова бюретка; 7 – урівняльний стакан; 8 – з'єднувальна трубка; 9 – магнітна мішалка.

- ✓ з'єднавши бюретку з атмосферою через кран 5, піднімають склянку 7, щоб заповнити бюретку водою доверху, після чого з'єднують бюретку з реактором і опускають стакан приблизно на 1/4 висоти бюретки. Якщо забезпечена достатня герметичність, то встановлений рівень води в бюретці не повинен зміщуватися протягом декількох хвилин.

## II. ПОСЛІДОВНІСТЬ ПРОВЕДЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

1. 15 см<sup>3</sup> розчину гідроген пероксиду заливають у лійку 3, попередньо вийнявши пробку, але не роз'єднуючи інших складових частин приладу. Далі, при закритій лійці, приводять тиск всередині приладу до барометричного.
2. Відкривають кран 4 і заливають розчин H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> у реактор 1 і включають секундомір – з цього моменту починається реакція. Краплі гідроген пероксиду, що залишилися в хвостовій частині воронки, видавлюють в реактор повітрям. Для цього тимчасово за допомогою крана 5 відокремлюють реактор від газової бюретки, затискають однією рукою гумову трубку 8, а іншою рукою гріють лійку. Далі знову з'єднують реактор з бюреткою. Зробити все це зручніше, коли швидкість виділення кисню помітно зменшиться (через 5 - 10 хвилин після початку дослідів).
3. За рахунок виділення кисню в реакторі рівень води в бюретці знижується. Урівняльний стакан опускають так, щоб протягом усього дослідів різниця рівнів у бюретці й урівняльній склянці була мінімальною.
4. Об'єм газу, що виділився,  $V_t$  фіксують кожні 5 - 10 секунд. У момент виміру вода в 6 і 7 має бути точно на одному рівні. Дослід можна закінчувати, коли об'єм кисню, що виділився, досягне трохи більше половини об'єму, який може виділитися при повному розкладанні гідроген пероксиду. Про закінчення реакції свідчить практично незмінний рівень води в бюретці. Якщо ємність бюретки виявиться недостатньою, необхідно відокремити краном 5 реактор від бюретки, швидко витіснити кисень в атмосферу, знову з'єднати бюретку з реактором і продовжувати відлік.

## ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТА

1. Результати експеримента записати в таблицю за формою:

№, п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	....
Час від початку досліду ( $t$ , с)									
$V_t$ , см <sup>3</sup>									

2. Виміряний у дослідах об'єм газу  $V_t$  містить, крім кисню, насичені пари води.

$$p(\text{O}_2) = P_{\text{атм}} - p(\text{H}_2\text{O}).$$

Тоді:

$$V_{t,(\text{O}_2)} = V_t (P_{\text{атм}} - p(\text{H}_2\text{O}))/760.$$

Тиск насиченої водяної пари ( $p(\text{H}_2\text{O})$ ) при температурі експеримента визначити згідно даних таблиці:

$t, ^\circ\text{C}$	$p(\text{H}_2\text{O}),$ мм.рт.ст.	$t, ^\circ\text{C}$	$p(\text{H}_2\text{O}),$ мм.рт.ст.	$t, ^\circ\text{C}$	$p(\text{H}_2\text{O}),$ мм.рт.ст.
0	4,58	20	17,54	35	42,18
10	9,21	21	18,65	40	55,32
11	9,84	22	19,83	45	71,88
12	10,52	23	21,07	50	92,51
13	11,23	24	22,38	55	118,0
14	11,99	25	23,76	60	149,4
15	12,79	26	25,21	65	187,5
16	13,63	27	26,74	70	233,7
17	14,53	28	28,35	80	355,1
18	15,48	29	30,04	90	525,8
19	16,48	30	31,82	100	760,0

3. Результати обчислень записати в таблицю за формою:

$P_{\text{атм}}$	$V_t(\text{O}_2), \text{см}^3$	$V_\infty(\text{O}_2) - V_t(\text{O}_2), \text{см}^3$	$k$	$k_{\text{ср}}$
	....			

4. Встановити порядок та визначити константу швидкості реакції розкладання гідроген пероксиду графічним методом. Для цього за даними таблиць побудувати графіки в координатах:

- ✓  $V_{t,(\text{O}_2)} - f(t)$ , за яким графічним методом визначити швидкість реакції й побудувати графік у координатах  $v - f(t)$  ;
- ✓  $\ln(V_\infty(\text{O}_2) - V_t(\text{O}_2)) - f(t)$ , за яким графічним методом знайти константу швидкості ( $k$ ) хімічної реакції розкладу гідроген пероксиду:  $k = -\text{tg } \alpha$ .

5. Методом підстановки обчислити усереднене значення константи швидкості хімічної реакції розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$ , використовуючи аналітичне рівняння:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty}(\text{O}_2)}{V_{\infty}(\text{O}_2) - V_t(\text{O}_2)}.$$

6. Обчислити швидкість хімічної реакції, використовуючи кінетичне рівняння реакції  $v = k_1 C(\text{H}_2\text{O}_2)$  і значення  $k$ , визначене аналітичним методом.

7. Порівняти середні значення констант, знайдені аналітичним і графічним методами.

8. Обчислити період напіврозпаду  $t_{1/2}$  реакції каталітичного розкладу гідроген пероксиду при кімнатній температурі:

$$t_{1/2} = 0,693/k.$$

## 9. Висновки.

- ✓ Дайте кінетичну класифікацію досліджуваної реакції.
- ✓ Напишіть рівняння для швидкості розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$  у присутності заданого каталізатора відповідно до закону дії мас із знайденими експериментально величинами порядку  $n$  і середнього значення константи швидкості  $k$ .
- ✓ Визначте тип каталізу (гомогенний або гетерогенний) для вивченої реакції розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- ✓ Оцініть ефективність дослідженого каталізатора для реакції розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$ , порівнявши величини констант швидкості цієї ж реакції, знайдених іншими дослідниками для різних каталізаторів при однакових умовах експерименту.

## Контрольні питання

1. Як аналітичним або графічним методами можна визначити, що дана реакція а) нульового порядку; б) першого порядку; в) другого порядку?
2. Сформулюйте правило Вант-Гоффа. Вплив якого фактора на швидкість хімічної реакції воно відображає? Напишіть математичний вираз правила Вант-Гоффа. Що називається температурним коефіцієнтом швидкості хімічної реакції?

3. Чому при підвищенні температури швидкість хімічної реакції зростає?
4. Дайте визначення енергії активації. Як вона впливає на швидкість хімічної реакції? Чи залежить енергія активації від температури?
5. Як введення каталізатора в реакційну систему впливає на механізм хімічної реакції?
6. Якщо пряма реакція екзотермічна, то для якої реакції: прямої або зворотної енергія активації буде більшою. Відповідь поясніть за допомогою графіка.

### Задачі

11. Хімічна реакція між нітроген(II) оксидом і хлором відбувається згідно рівняння:  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOCl}$ . Як зміниться швидкість реакції при збільшенні: а) концентрації нітроген(II) оксиду в два рази; б) концентрації хлору в два рази; в) концентрації обох речовин в два рази; г) загального тиску в системі в 4 рази?
12. Визначити порядок реакції розкладання гідроген пероксиду в присутності каталізатора, якщо концентрація гідроген пероксиду змінювалася таким чином:

время, мин	0	10	20	30	40
C(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), моль/л	2,50	0,90	0,32	0,12	0,04

Определите константу скорости реакции.

13. При 30 °С швидкість хімічної реакції дорівнює 0,01 моль / (л · хв). Якою буде швидкість реакції: а) при 60 °С; б) при 0 °С, якщо при підвищенні температури на 10 °С швидкість реакції зростає в 3 рази?
14. При 150 °С деяка реакція закінчується за 16 хвилин. Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,5. Розрахувати, через який час закінчиться реакція, якщо проводити її: а) при 200 °С; б) при 80 °С.
15. Обчислити енергію активації реакції розкладання нітроген(IV) оксиду, якщо константи швидкості цієї реакції при 600 і 640 К відповідно дорівнюють 83,9 і 407 л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>
16. Обчислити енергію активації реакції окиснення ферум(II) сульфату калій хлоратом у кислому середовищі в інтервалі від 10 до 32 °С, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,5.



17. Для реакції А, що відбувається за порядком  $n$ , отримано значення константи швидкості при різних температурах. Розрахувати енергію активації.

№ варіанта	Реакція А	T, К	k
1	Гідроліз $(\text{CH}_2)_6\text{CCl}_2$ в етанолі ( $\omega = 80\%$ ) $n = 1$	273	$1,06 \cdot 10^{-5}$
		298	$3,19 \cdot 10^{-4}$
		308	$9,86 \cdot 10^{-4}$
		318	$2,92 \cdot 10^{-3}$
2	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $n = 1$	273,1	$7,87 \cdot 10^{-7}$
		288,1	$1,05 \cdot 10^{-5}$
		283,1	$1,76 \cdot 10^{-5}$
		298,1	$3,38 \cdot 10^{-5}$
		308,1	$1,35 \cdot 10^{-4}$
		313,1	$2,47 \cdot 10^{-4}$
3	Розкладання ацетодикарбоксильної кислоти у водному розчині $n = 1$	273,2	$2,46 \cdot 10^{-5}$
		293,2	$47,5 \cdot 10^{-5}$
		333,2	$5480 \cdot 10^{-5}$
		273,2	$5,67 \cdot 10^{-7}$
4	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $n = 1$	298,2	$3,46 \cdot 10^{-5}$
		308,2	$1,46 \cdot 10^{-4}$
		318,2	$4,98 \cdot 10^{-4}$
		328,2	$1,50 \cdot 10^{-3}$
		338,2	$4,87 \cdot 10^{-3}$
5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$ $n = 1$	750	$4,53 \cdot 10^{-3}$
		760	$7,19 \cdot 10^{-3}$
		770	$1,12 \cdot 10^{-2}$
		780	$1,74 \cdot 10^{-2}$
		790	$2,66 \cdot 10^{-2}$
6	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ $n = 1$	300	$3,28 \cdot 10^6$
		310	$6,65 \cdot 10^6$
		320	$1,25 \cdot 10^7$
		330	$2,39 \cdot 10^7$
		340	$4,25 \cdot 10^7$
7	цикло- $(\text{CH}_3\text{CHO})_2 \rightarrow 3\text{CH}_3\text{CHO}$ $n = 1$	500	$5,17 \cdot 10^{-5}$
		510	$1,23 \cdot 10^{-4}$
		520	$2,34 \cdot 10^{-4}$
		530	$6,45 \cdot 10^{-4}$
		540	$1,40 \cdot 10^{-3}$
8	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$ $n = 2$	300	$7,63 \cdot 10^{-7}$
		310	$2,05 \cdot 10^{-6}$
		320	$6,30 \cdot 10^{-6}$
		330	$1,88 \cdot 10^{-5}$
		340	$5,18 \cdot 10^{-5}$
9	$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ $n = 2$	600	$7,41 \cdot 10^{-3}$
		610	$1,34 \cdot 10^{-2}$
		620	$2,38 \cdot 10^{-2}$
		630	$4,14 \cdot 10^{-2}$
		640	$7,14 \cdot 10^{-2}$
10	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ $n = 2$	500	$7,83 \cdot 10^{-4}$
		510	$1,71 \cdot 10^{-3}$
		520	$0,24 \cdot 10^{-3}$
		530	$7,48 \cdot 10^{-3}$
		540	$1,50 \cdot 10^{-2}$

№ варіанта	Реакція А	Т, К	k
11	$\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ $n = 2$	400	$9,95 \cdot 10^{-5}$
		410	$2,78 \cdot 10^{-4}$
		420	$7,39 \cdot 10^{-4}$
		430	$1,88 \cdot 10^{-3}$
		440	$4,59 \cdot 10^{-3}$
12	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ $n = 2$	500	$2,93 \cdot 10^{-6}$
		510	$7,09 \cdot 10^{-6}$
		520	$1,65 \cdot 10^{-5}$
		530	$3,73 \cdot 10^{-5}$
		540	$8,18 \cdot 10^{-5}$
13	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ $n = 2$	350	$1,12 \cdot 10^{-4}$
		360	$4,13 \cdot 10^{-4}$
		370	$1,12 \cdot 10^{-3}$
		380	$2,99 \cdot 10^{-3}$
		390	$7,49 \cdot 10^{-3}$
14	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $n = 2$ (растворитель H <sub>2</sub> O)	280	24,378
		290	48,865
		300	93,540
		310	122,460
		320	216,272
15	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{NaI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{NaBr}$ $n = 2$ (розчинник H <sub>2</sub> O)	280	$8,39 \cdot 10^{-2}$
		290	$2,07 \cdot 10^{-1}$
		300	$7,55 \cdot 10^{-1}$
		310	2,032
		320	5,152
16	$2\text{H}_2\text{C} = \text{HC} = \text{HC} - \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ $n = 2$	503	0,531
		513	0,751
		523	1,19
		527	1,40
		530	1,70
17	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ $n = 2$	973	$0,14 \cdot 10^{-4}$
		1023	$0,28 \cdot 10^{-4}$
		1073	$0,14 \cdot 10^{-3}$
		1221	0,012
		1273	0,018

# ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ ТА ЕНЕРГІЇ АКТИВАЦІЇ РЕАКЦІЇ ІНВЕРСІЇ САХАРОЗИ

## Лабораторна робота № 9

<b>Завдання до роботи</b>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Вивчити кінетику реакції гідролізу сахарози поляриметричним методом при двох різних концентраціях каталізатора (йонів Гідрогену).</li><li>2. Визначити графічним і аналітичним методами середню константу швидкості реакції.</li><li>3. Зробити висновок про вплив концентрації каталізатора на швидкість реакції.</li><li>4. Визначити експериментально енергію активації реакції інверсії сахарози.</li></ol>
<b>Об'єкти</b>	Сахароза, ацетатна кислота
<b>Лабораторне обладнання</b>	Поляриметр, сахариметр універсальний, водяні бані, термометр, фільтрувальний папір. Кювета на 10 мл, стакани, мірний циліндр, лійка, скляні палички.

Речовини, молекули яких містять *асиметричні атоми*, виявляють оптичну активність і здатні поляризуватися. При накладанні зовнішнього електричного поля у молекул таких речовин виникає дипольний момент як результат несиметричного розподілу електронної густини.

До оптично активних речовин відносяться переважно органічні речовини, наприклад, сахароза, фруктоза, глюкоза, винна кислота тощо.

*Оптично активні речовини спричиняють обертання площини плоскополяризованого світла*, що проходить через досліджувану речовину.

За сучасними уявленнями *світло* – це складний, змінний у часі й у просторі, *електромагнітний процес*, що має одночасно хвильові та квантові властивості. У таких явищах, як дифракція, інтерференція, дисперсія, *поляризація*, проявляються хвильові властивості світла. Квантові властивості проявляються при поглинанні та випромінюванні світла атомами або молекулами речовин. Ці явища спостерігаються, наприклад, при фотоефекті,

люмінесценції, вимушеному (лазерному) або тепловому випромінюванні тощо.

Відповідно до максвеллівської теорії електромагнітного поля електромагнітна хвиля уявляється як періодична зміна електричного і магнітного полів у просторі і в часі, що розповсюджується в усі сторони від тієї області, де відбуваються електромагнітні коливання. Поширюючись у просторі, хвиля несе потік електромагнітної енергії.

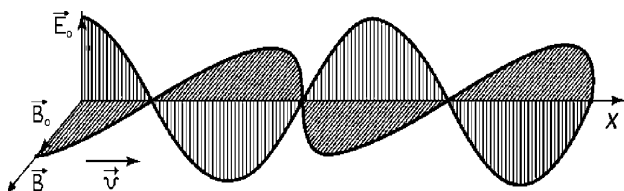


Рис.16. Світло як електромагнітна хвиля

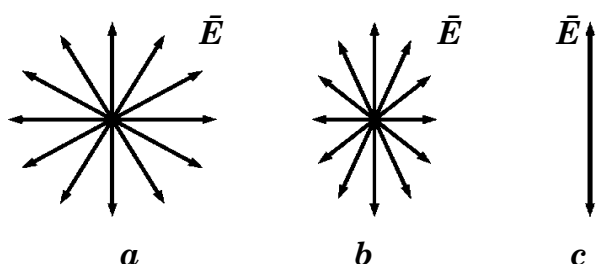


Рис.17. Проекційна картина природного (а), частково (b) і лінійно (c) поляризованого світла.

Світлова хвиля, яка випромінюється будь-яким джерелом, характеризується швидко змінними коливаннями (вектори  $\vec{E}$ , рис.17), площини яких орієнтовані з рівною ймовірністю у всіх напрямках, які перпендикулярні напрямку розповсюдження світлового променя. Таке світло називається природним (неполяризованим) і може бути зображене сукупністю векторів  $\vec{E}$ , розміщених хаотично в перерізі, перпендикулярному напрямку поширення променя (рис. 17 a).

Світло, в якому коливання вектора  $\vec{E}$  впорядковані, називається поляризованим. Так, якщо в результаті деякого впливу з'являється переважний (але не єдиний) напрям коливань вектора, то світло стає частково поляризованим (рис. 17 b). Якщо ж вектор  $\vec{E}$  коливається в певній площині, то світло називається лінійно (або плоско) поляризованим.

Лінійно поляризоване світло можна отримати з природного за допомогою приладів, які називаються поляризаторами. *Поляризаторами* зазвичай є пластинки, вирізані з анізотропних кристалів так, щоб оптична вісь кристала збігалася з площиною пластинки. Оптична вісь – це такий напрямок у кристалі, проходячи вздовж

якого світло не поляризується. При проходженні світла *поляризатор повністю пропускає коливання, паралельні оптичній осі кристала, і повністю або частково затримує коливання, перпендикулярні цій осі.*

Обертання площини поляризації було відкрито Араго в 1811 році при вивченні оптичних властивостей кварцу. Кварц є одноосовим кристалом і при пропусканні світла вздовж оптичної осі він мав би виявляти властивості ізотропного тіла. Однак при проходженні лінійно поляризованого світла через кварц його площина поляризації повертається на деякий кут  $\theta$ . Експеримент показує, що цей кут повороту  $\theta$  залежить від довжини хвилі  $\lambda$  поляризованого світла і від товщини кристала  $l$ :

$$\theta = a \cdot l.$$

Коефіцієнт  $a$  характеризує оптичну активність кварцу (обертальну здатність), яка залежить від довжини хвилі. Наприклад, пластинка кварцу товщиною 1 мм обертає площину поляризації червоного світла на  $15^\circ$ , зеленого – на  $27^\circ$ , фіолетового – на  $51^\circ$ . Для жовтої лінії парів натрію  $\lambda = 589$  нм,  $a = 21,7$  град/мм.

При спостереженні обертання площини поляризації в кварці виявлено, що в природі існує два види кристалів кварцу: правообертальні (або позитивні (+)) і лівообертальні (або негативні (-)). Величина обертальної здатності в обох випадках однакова  $a_+ = a_-$ .

Явище обертання площини поляризації є достатньо поширеним й проявляється також багатьма некристалічними речовинами: чистими рідинами (наприклад, скипидар) і розчинами речовин в неактивних розчинниках (наприклад, водними розчинами цукру).

У 1831 році Ж. Б. Біо експериментально встановив, що для розчинів кут повороту площини поляризації  $\theta$  прямо пропорційний товщині шару розчину і концентрації  $C$  активної речовини:

$$\theta = [a] \cdot l \cdot C.$$

**Коефіцієнт пропорційності  $[a]$** , аналогічно коефіцієнту  $a$  для кристалів, характеризує природу речовини і називається **питомим обертанням**. Згідно рівняння **питоме обертання** – це кут, на який повернеться площина поляризації при проходженні поляризованого променя через розчин, в 1 мл якого міститься 1 г розчиненої речовини, при товщині шару розчину (довжині поляризаційної трубки), що дорівнює 1 дм.

Величина питомого обертання  $[\alpha]$  залежить від довжини хвилі падаючого світла, температури середовища і може змінюватися при заміні розчинника.

Питоме обертання чисельно дорівнює куту повороту площини поляризації при проходженні поляризованого світла через шар розчину, що містить 1 г речовини в 1 мл розчину, при товщині шару 10 см, при довжині хвилі світла  $\lambda = 589,6$  нм (жовта D-лінія спектра Натрію) і при температурі 20 °С. Позначають величину питомого обертання  $[\alpha]$  із зазначенням розчинника.

Кут обертання площини поляризації визначають за формулою

$$\theta = [\alpha] \cdot \frac{l \cdot c}{100}$$

де  $l$  – довжина трубки, дм;  $c$  – концентрація речовини, г/100 мл;  $[\alpha]$  – питоме обертання, град. При 20 °С, довжині хвилі  $\lambda = 589,3$  нм для водних розчинів сахарози  $[\alpha]_D^{20} = 66,5^\circ$ ; для глюкози  $[\alpha]_D^{20} = 52,7^\circ$ , для фруктози  $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$ .

Користуючись цією формулою можна обчислити концентрацію речовини ( $c$ ):

$$c = \frac{\theta \cdot 100}{l \cdot [\alpha]}$$

Для гомогенних оптично активних рідин концентрація  $c$  в рівнянні замінюється на густину.

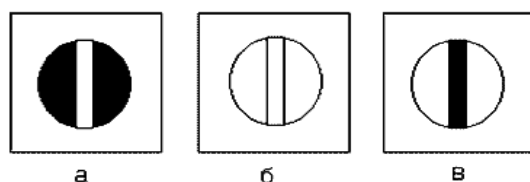
Розчин, що містить 26 г чистої сахарози в 100 мл дистильованої води, при аналізі його в поляриметричній трубці завдовжки 200 мм при 20 °С в поляриметрії (сахарометрія) обертає площину поляризації вправо на 100 °S (градусів Міжнародної цукрової шкали). Питоме обертання (в натрієвому світлі при довжині хвилі 589,25 мкм) становить +66, 529°. Показник заломлення ( $n_{589,25}^{20}$ ) характеризує вміст сахарози в чистому розчині і приблизно загальну концентрацію сухих речовин в нечистому розчині:

Вміст сахарози, г/100 г розчину	$n_{589,25}^{20}$	Вміст сахарози, г/100 г розчину	$n_{589,25}^{20}$
0	1,3330	45	1,4096
5	1,3403	50	1,4200
10	1,3478	55	1,4307
15	1,3557	60	1,4428
20	1,3638	65	1,4532
25	1,3723	70	1,4651
30	1,3811	75	1,4774
35	1,3902	80	1,4901
40	1,3997	85	1,5033

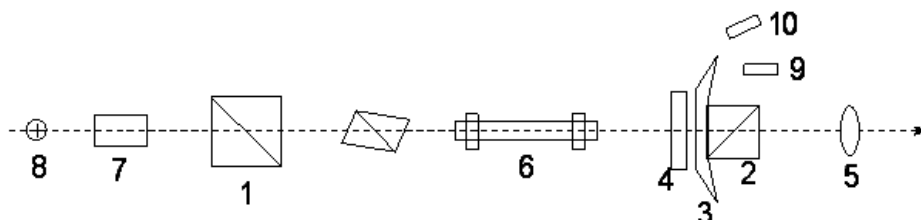
Метод дослідження речовин, оснований на вимірюванні величини кута обертання площини плоскополяризованого світла при проходженні його через оптично активні речовини, називається *поляриметриєю*.

Дослідження методом поляриметрії здійснюють за допомогою приладів – *поляриметра* або його різновиду *сахариметра*. За допомогою сахариметра можна визначати вміст сахарози в розчині невідомої концентрації без попереднього взяття наважки.

**Робота з поляриметром.** У круговому поляриметрі застосований принцип урівняння інтенсивності (яскравості) розділеного на три частини поля зору. Поділ поля зору на три частини здійснюється введенням в оптичну систему приладу кварцової пластинки, яка займає тільки середню частину поля зору (рис. 18).



**Рис.18.** Вигляд поля зору після введення кювети з водою або розчином і установки окуляра на різкість: поле зору поділене на три частини (а, в), вигляд поля зору після установки на рівне затемнення (б).

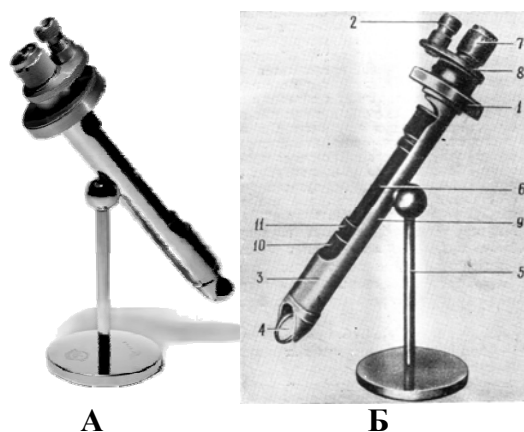


**Рис. 19.** Оптична схема поляриметра:

1 – поляризатор, 2 – аналізатор, 4 – лімб, 5 – окуляр, 6 – поляриметрична трубка, 7 – світлофільтр, 8 – джерело світла, 9 – лупа, 10 – дзеркало.

**Рис. 20.** Поляриметр П-161 портативний: А - загальний вигляд;

Б - конструкція приладу: 1-головка аналізатора, 2 - лупа, 3 - сполучна трубка (кюветне відділення), 4 - дзеркало, 5 - штатив, 6 - кювета для розчину, 7 - оправа окуляра, 8 - кільце обертання аналізатора, 9 - кюветне відділення.



**Визначення нульового положення приладу.** Визначення нульового відліку проводять без кювети або з кюветою, наповненою водою. Переміщенням муфти зорової трубки встановлюють окуляр (по оку) на різке зображення, коли поле зору однаково затемнене (рис.18).

Якщо між аналізатором і поляризатором ввести кювету з оптично активним розчином, то умова однакової яскравості (інтенсивності освітлення) усіх трьох частин поля зору порушується. Вона може бути відновлена поворотом аналізатора на кут, рівний куту повороту площини поляризації розчину.

Урівнювання потрійного поля зору відбувається шляхом обертання *аналізатора*. При цьому в полі зору не повинно спостерігатися помітного різкого виділення сторін кварцової пластинки. Якщо в полі зору спостерігається забарвлення, то необхідно трохи віджати покривні скельця кювети для розчинів (якщо установка нуля відбувається з кюветою). Причиною цього явища в даному випадку є напруження, які виникають у склі кювети.

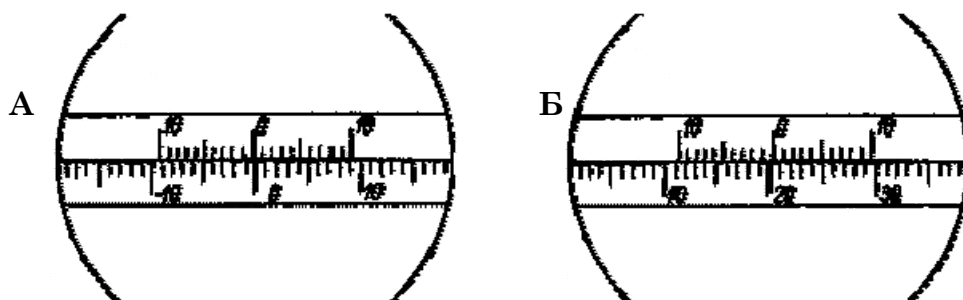
---

Різке виділення сторін кварцової пластинки може відбуватися від неправильної установки освітлювача.

---

Установку на рівномірне затемнення трьох частин поля зору повторюють п'ять разів.

Щоразу беруть **відлік за ноніусом**. Відлік за ноніусом (рис. 21) проводять наступним чином: визначають на скільки повних градусів повернутий нуль ноніуса відносно лімба; відраховують частки градуса. Оцифровка ноніуса: 2 відповідає 0,2; 4 відповідає 0,4 тощо. Ціна поділки ноніуса 0,05.



**Рис. 21.** Кінцеве положення ноніуса після установки на рівне затемнення потрійного поля:

А) з кюветою, заповненою дистильованою водою;

Б) з кюветою, заповненою досліджуваним розчином.



До числа градусів, узятих за лімбом, додають відлік за ноніусом і визначають кут повороту. Проводять п'ять таких відліків і беруть середнє значення з них. Поправка на "0" визначається в білому світлі і тому може бути врахована тільки при роботі в білому світлі (тобто з електричною матовою лампою).

З отриманого середнього значення кута повороту площини поляризації віднімають поправку на "0", обов'язково враховуючи знак поправки. Якщо нульовий штрих ноніуса при установці на однакове затемнення виявився відносно нульового штриха лімба зміщеним за годинниковою стрілкою, то поправці на "0" приписують знак (+), якщо проти годинникової стрілки – знак (–).

*Приклад.* При визначенні початкового положення з кюветою, заповненою дистильованою водою, прилад показав  $-0,3^\circ$  (рис. 20 а), а після введення заповненої досліджуванним розчином кювети  $20,3^\circ$  (рис. 20 б). Різниця в розрахунках між кінцевими і початковими установками кута обертання площини поляризації становить:

$$\alpha = 20,3 - (-0,3) = 20,6^\circ.$$

Отже, різниця двох відліків, одержаних за умови фотометричної рівності поля з оптично активним розчином і без нього, визначає кут обертання площини поляризації даним оптично активним розчином.

**Робота з сахариметром.** Зовнішній вигляд і конструкція сахариметра СУ-3 показана на рис. 22. Світловий потік від лампочки розжарювання (1) проходить через світлофільтр (2) або матове скло (3), конденсор (4) і напівтіньову призму-поляризатор (5), яка перетворює його в поляризований потік світла і поділяє на дві половини лінією поділу. Поляризатор встановлюють таким чином, щоб площини поляризації обох половин світлового потоку становили однакові кути з площиною поляризації аналізатора (8). Якщо кювета з розчином відсутня, а товщина право- і левообертаючих пластин кварцового компенсатора (7) – однакова, то в окулярі (10) зорової труби спостерігаються дві рівнзатемнені половини поля зору, розділені тонкою лінією.

Оптично активний розчин (6) порушує рівність затемнення поля зору (рис. 22, Б). Рівність затемнення відновлюється компенсатором, при зміні товщини П1-П2 за допомогою рукоятки Р,

яка переміщує рухливий кварцовий клин і пов'язану з ним шкалу (13).

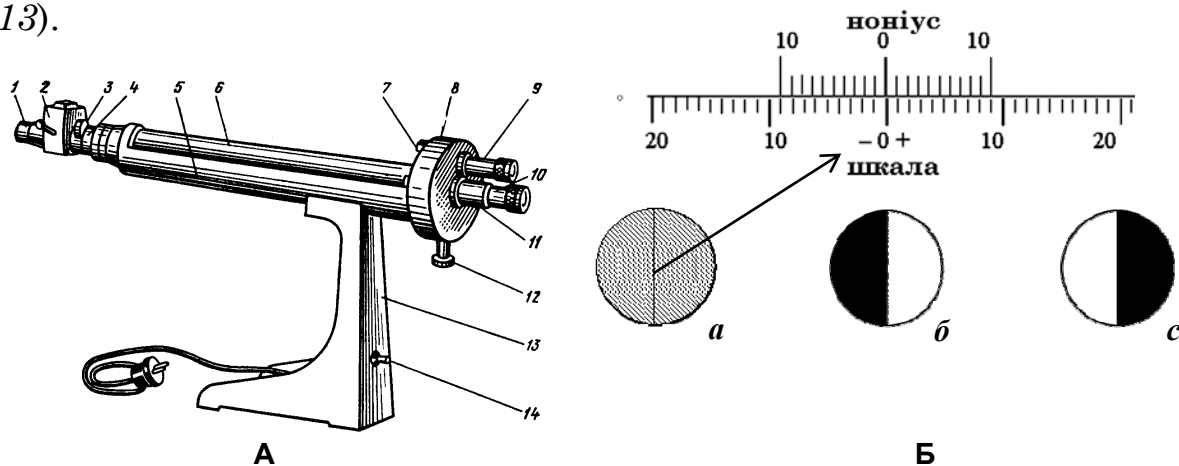
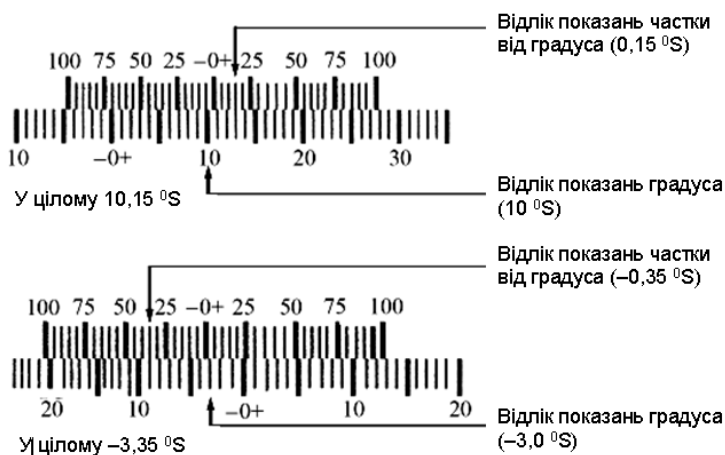


Рис. 22. Універсальний сахариметр СУ-3:

**А – загальний вигляд і конструкція приладу:** 1 – патрон з лампочкою; 2 – освітлювальний вузол; 3 – поворотна обойма із світлофільтром; 4 – оправа з поляризатором; 5 – траверса; 6 – камера для поляриметричної кювети; 7 – гвинт для встановлення шкали приладу на нуль; 8 – вимірювальна головка; 9 – окуляр шкали з ноніусом; 10 – окуляр аналізатора; 11 – гільза з аналізатором; 12 – рукоятка кремальєрної передачі; 13 – основа приладу; 14 – тумблер.

**Б – вигляд поля зору після введення кювети з водою або розчином і установки окуляра на різкість:** поле зору поділене на дві частини (б, с), вигляд поля зору після установки на рівне затемнення (а).

У сахариметрі використовується міжнародна «сахарна» шкала, проградуєвана в градусах Вентцке або  $^{\circ}\text{S}$ . Один градус Вентцке ( $1^{\circ}\text{S}$ ) = 0,346 кутового градуса (або  $100^{\circ}\text{S}$  становить  $34,62^{\circ}$  кутових). Один градус цукрової шкали ( $1^{\circ}\text{S}$ ) відповідає 0,26 г сахарози в  $100\text{ см}^3$  розчину, тобто розчину сахарози з масовою часткою 1%. Сахариметр показує  $100^{\circ}\text{S}$ , коли при  $20^{\circ}\text{C}$  у 200-міліметровій кюветі знаходиться водний розчин, що містить 26 г хімічно чистої сухої сахарози у  $100\text{ см}^3$ .



Шкала сахариметра складається з основної (нижньої, рухомої) шкали з ціною поділки  $1^{\circ}\text{B}$  (або  $1^{\circ}\text{S}$ ) та додаткової (верхньої, нерухомої) – ноніуса з ціною поділки  $0,05^{\circ}\text{B}$  ( $0,05^{\circ}\text{S}$ ).

Рис. 23. Шкала і ноніус сахариметра СУ-3.

Додатні поділки (+) основної шкали призначені для вимірювання при дослідженні правоповоротних оптично активних речовин, а від'ємні (–) поділки – для лівоповоротних оптично активних речовин.

Число цілих градусів Вентцке ( $^{\circ}S$ ) визначається за показами нульового штриха ноніуса на основній шкалі з урахуванням її ціни поділки. Соті частини градуса обчислюються за показами тієї поділки ноніуса, яка краще інших співпадає з будь-якою поділкою основної шкали, з урахуванням ціни поділки шкали ноніуса.

Наприклад, на рис. 23 а нульовий штрих ноніуса або нуль ноніуса зміщений вправо від нуля основної шкали на **10** повних поділок і деяку частину поділки. При цьому найкраще співпадає з поділкою основної шкали **3** поділка шкали ноніуса. Отже, відлік значення кута повороту  $\alpha$  складає:

$$\alpha = 1 [^{\circ}V/\text{под}] \cdot 10 [\text{под}] + 0,05 [^{\circ}V/\text{под}] \cdot 3 [\text{под}] = +10,15 [^{\circ}V].$$

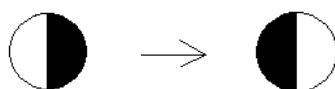
На рис. 23 б від'ємні показання основної шкали та показання шкали ноніуса відповідають значенню кута повороту:

$$\alpha = 1 [^{\circ}V/\text{под}] \cdot (-3) [\text{под}] + 0,05 [^{\circ}V/\text{под}] \cdot 7 [\text{под}] = -3,35 [^{\circ}V].$$

### Порядок роботи з сахариметром

1. Перевірити наявність заземлення сахариметра.
2. Встановити поворотну об'ємну 3 в положення «С» (світлофільтр).
3. Під'єднати прилад до електричної мережі та увімкнути освітлювач 14.
4. Обертанням окуляра зорової труби досягти чіткого зображення вертикальної лінії, яка поділяє поле зору на 2 півкруга (поля порівняння).
5. Установити яскравість поля зору, при якій різниця між освітленостями полів порівняння сприймається чітко при мінімальному повороті рукоятки 12.
6. Навчитися користуватися шкалою сахариметра, зробити декілька довільних відліків.
7. Налаштувати сахариметр за допомогою рукоятки 12 на чутливий відтінок, тобто добитися однакової **мінімальної** освітленості обох половин поля зору. При цьому незначний

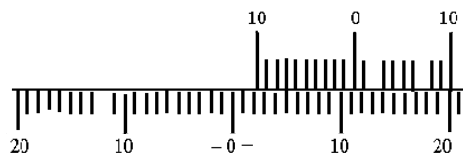
поворот рукоятки 12 вправо або вліво має порушувати спостережуваний чутливий відтінок.



Вирівнювання затемненості полів порівняння досягається шляхом *встановлення аналізатора на темряву*, що відповідає нульовому положенню сахариметра. При цьому нуль основної шкали і нуль ноніуса можуть не співпадати. Тому потрібно вимірювати фактичний нуль сахариметра  $\alpha_0$ .

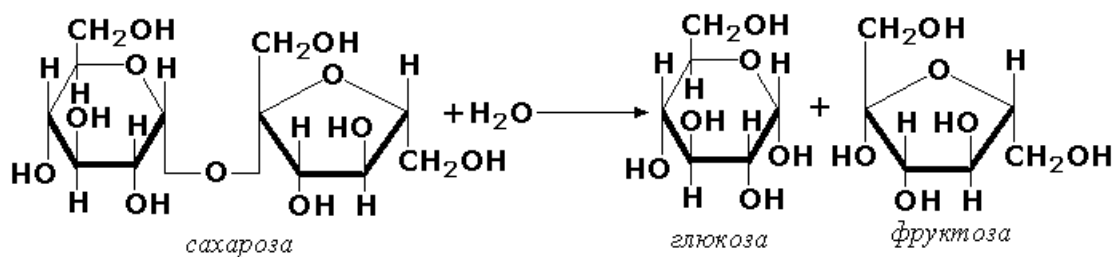
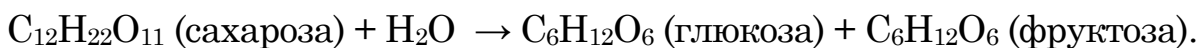
8. Вімкнути освітлювач. При однаковій освітленості обох половин поля зору за шкалою відраховується значення кута.
9. При внесенні у камеру 6 поляриметричної кювети з досліджуваним розчином однорідність освітленості половин поля зору порушується (рис. 22 а). Повторивши ті ж операції, домагаються однорідності поля зору і проводять відлік показань приладу.
10. Відлік слід здійснювати з точністю до 0,1 частки градуса за двома шкалами. Цілі значення відраховуються по нижній основній шкалі, одна поділка шкали відповідає 1 градусу. Відлік у градусах дорівнює кількості повних поділок на основній шкалі, що відсікаються нульовою відміткою ноніуса. Десяті частки градуса відраховуються по верхній шкалі ноніуса. Для цього визначають, яка поділка ноніуса, одна з десяти, збігається з якою-небудь поділкою основної шкали. Ця поділка ноніуса і визначає число десятих часток градуса. Причому, якщо нуль ноніуса знаходиться правіше від нуля основної шкали – відлік має знак "+", якщо ж лівіше, то знак "-".

Наприклад, на рисунку показано накладення шкали і ноніуса, яке відповідає значенню +11,3.



### **Кінетика процесу інверсії (гідролізу) сахарози**

**Процес інверсії (гідролізу) сахарози** супроводжується утворенням продуктів гідролізу – глюкози і фруктози, які також є оптично активними речовинами, і їх водні розчини обертають площину поляризації поляризованого світла:



Отже швидкість інверсії тростинного цукру можна вивчати за зміною кута обертання площини поляризації.

Розчин цукру обертає площину поляризації вправо ( $\alpha = +66,55$ ), а суміш продуктів інверсії – вліво, тому що молекули глюкози обертають площину поляризації вправо ( $\alpha = +52,5$ ), а фруктози – вліво ( $\alpha = -91,9$ ). У результаті перебігу процесу інверсії кут обертання площини поляризації зменшується, падає до нуля і потім стає від'ємним.

---

Закінченню реакції відповідає граничне від'ємне значення кута обертання  $\alpha_\infty$ , яке не змінюється.

---

Процес гідролізу сахарози є елементарною бімолекулярною реакцією. Кінетичне рівняння згідно рівняння цієї реакції має бути рівнянням другого порядку:

$$v = -\frac{dC_{\text{сах.}}}{d\tau} = k \cdot C_{\text{сах.}} \cdot C_{(H_2O)}$$

де  $C_{\text{сах}}$  і  $C_{(H_2O)}$  – концентрації сахарози і води відповідно;  $\tau$  – тривалість процесу.

Однак дана реакція проводиться в умовах великого надлишку води, тому концентрація води в ході процесу практично не змінюється і може бути включена в константу швидкості. Тому реакція характеризується псевдопершим порядком:

$$v = k \cdot C_{\text{сах.}}$$

і швидкість реакції гідролізу сахарози прямо пропорційна концентрації сахарози в розчині.

Оскільки в нейтральній середовищі швидкість реакції дуже мала, вона проводиться у присутності кислоти; йони Гідрогену виступають в ролі каталізатора. Концентрація йонів Гідрогену не змінюється в ході реакції і також може бути включена в константу

швидкості реакції. Тоді логарифм концентрації сахарози лінійно залежить від часу:

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t,$$

де  $C_0$  і  $C$  – вихідна концентрація сахарози та її концентрація в момент часу  $t$  відповідно.

*Константа швидкості реакції* може бути розрахована за інтегральним рівнянням першого порядку:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

Замість значень концентрацій сахарози в рівняння можна підставити різниці відповідних кутів обертання площини поляризації світла реакційної суміші. Тоді формули набувають наступного вигляду:

$$\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) = \ln(\alpha - \alpha_\infty) - k \cdot t$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha - \alpha_\infty)} .$$

Тут  $\alpha_0$  – кут обертання площини поляризації світла розчином у початковий момент часу;  $\alpha$  – кут обертання площини поляризації світла розчином на момент часу  $t$ ;  $\alpha_\infty$  – кут обертання площини поляризації світла розчином після закінчення реакції.

## ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТА

### I. ПІДГОТОВЧИЙ ПЕРІОД РОБОТИ

1. *Підготовка кювети і наповнення її досліджуваним розчином.* Перед початком вимірювань кювету приладу необхідно ретельно очистити від забруднень. Для цього через трубку проштовхують пробку з фільтрувального паперу, просочену спиртом, а покривні скельця протирають серветкою, змоченою спиртом.

Після очищення кювету заповнюють водою або досліджуваним розчином. Заповнення кювети ведеться доти, поки на верхньому кінці кювети не з'явиться опуклий меніск. Цей опуклий меніск зсувається в сторону при насуванні на нього покривного скельця. Потім на покривне скельце накладається гумова прокладка і закручується раковиною. Після заповнення кювети досліджуваною рідиною покривні скельця із зовнішнього боку мають бути ретельно очищені.

*У кюветі не повинно залишатися повітряних бульбашок. Якщо вони є, то нахилами потрібно завести їх у потовщену частину кювети, там вони заважати спостереженню не будуть.*

*Щоб уникнути появи напружень у покривних скельцях що впливає на правильність вимірювань, раковини не можна закручувати туго.*

*Настільки ж неприпустимі залишкові напруги в самому склі покривних скелець, тому покривні скельця виготовляються з хорошого оптичного скла.*

2. *Приготування вихідного розчину сахарози.* Готують 100 мл розчину сахарози в дистильованій воді з масовою часткою сахарози приблизно  $\omega = 15 - 20 \%$ . Для цього беруть мірну колбу на 100 мл. Зважують розраховану наважку сахарози, вносять її в колбу і розчиняють у меншій кількості води, ніж потрібно для повного її розчинення. Потім об'єм розчину в мірній колбі доводять до мітки. Розчин сахарози, який досліджують, має бути прозорим і не повинен містити зважених частинок.

3. *Приготування розчину каталізатора.* Готують розчин кислоти з масовою часткою  $\omega = 15 - 20 \%$ .

## II. ПРОВЕДЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

1. *Готують розчин сахарози для визначення  $\alpha_{\infty}$ .* Для цього відбирають піпеткою пробу приготованого розчину об'ємом 10 мл і переносять у конічну колбу. Додають 10 мл кислоти, ставлять на водяну баню з температурою  $70^{\circ}\text{C}$  і витримують не менше 40 хвилин.

*Температуру протягом усього дослідження необхідно підтримувати постійною.*

Потім розчин охолоджують до кімнатної температури.

2. *Визначення кута обертання  $\alpha_0$  площини поляризації розчинів сахарози при  $25^{\circ}\text{C}$ .*

Відбирають піпеткою пробу приготованого розчину сахарози об'ємом 10 мл і переносять у конічну колбу. Додають 10 мл дистильованої води.

Для отриманого розчину визначають кут обертання площини поляризації. Для цього кювету з розчином поміщають в сполучну трубку поляриметра або сахариметра і закривають шторкою. Спочатку муфтою окуляр зорової трубки встановлюють на різке зображення поділеного лініями поля зору. Потім встановлюють рівномірно затемнене поле зору і роблять відлік. Середня величина з п'яти вимірів становить  $\alpha_0$ .

3. *Визначення кута обертання  $\alpha$  площини поляризації розчинів сахарози при 25 °С.*

Відбирають піпеткою пробу приготованого розчину сахарози об'ємом 10 мл, переносять у конічну колбу і додають 10 мл приготованого розчину хлоридної кислоти.

*У момент додавання розчину кислоти включають секундомір.*

Отриману суміш швидко і ретельно перемішують, поміщають у поляриметричну трубку або кювету сахариметра і проводять перше вимірювання кута обертання площини поляризації приготованим розчином.

*Проміжок часу від моменту додавання кислоти до вимірювання має бути найменшим: його фіксують і записують (найчастіше це в межах 5 хвилин).*

Кювету з розчином залишають у поляриметричній трубці. Через кожні 5-10 хвилин, починаючи з моменту включення секундоміра, проводять відліки кута обертання площини поляризації розчином. Вимірювання кута обертання площини поляризації виробляють до тих пір, поки кут обертання не почне негативним (не менше 10 визначень).

4. *Визначення кута обертання  $\alpha$  площини поляризації розчинів сахарози при 50 °С.*

Приготовлені розчини сахарози і хлоридної кислоти попередньо витримують (приблизно 3-5 хвилин) при температурі 50 °С – кожний в окремому стаканчику. Далі відбирають піпеткою пробу нагрітого розчину сахарози об'ємом 10 мл, переносять її в конічну колбу і додають 10 мл нагрітого розчину кислоти.



*У момент додавання розчину кислоти включають секундомір.*

Одержану суміш швидко і ретельно перемішують, переносять у поляриметричну кювету і проводять перше вимірювання кута обертання площини поляризації приготованим розчином.

Проміжок часу від моменту додавання кислоти до вимірювання має бути найменшим: його фіксують і записують (найчастіше це 5 хвилин).

Після першого вимірювання кювету з розчином з поляриметричної трубки негайно переносять назад у водяну баню, де весь час необхідно підтримувати температуру 50 °С.

Через кожні 5-10 хвилин, починаючи з моменту включення секундоміра, кювету дістають, поміщають у поляриметричну трубку і після вимірювання кута обертання площини поляризації знову переносять на водяну баню. У такому порядку продовжують вимірювання до одержання негативних значень кута обертання площини поляризації (не менше 10 визначень).

Реєструють показання секундоміра на момент кожного виміру.

5. *Вимірювання кінцевого значення кута обертання площини поляризації  $\alpha_{\infty}$ .* Для цього використовують розчин (п.1), який тривалий час витримувався при температурі 70 °С і був охолоджений до кімнатної температури. Після проведення всіх кінетичних вимірювань цей розчин поміщають у поляриметричну кювету і проводять вимірювання кінцевого кута обертання площини поляризації  $\alpha_{\infty}$ .

## ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТА

1. Усі отримані в ході роботи експериментальні дані записати в таблицю за формою:

№, п/п	$\tau$ , хв	$\alpha_0$	$\alpha$	$\alpha_{\infty}$
1	10			
2	20			
...	...		....	

2. Розрахувати константи швидкості  $k$  ( $k_{25}$  і  $k_{50}$ ) для кожного моменту часу реакції інверсії сахарози за формулою

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha - \alpha_\infty)}$$

і обчислити середнє значення константи швидкості  $k_{\text{ср}}$ . У процесі проведення розрахунків заповнити таблицю:

Температура дослідy, °C	$\tau$ , хв	$\alpha - \alpha_\infty$	$\alpha_0 - \alpha_\infty$	$\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$	$\ln(\alpha - \alpha_\infty)$	$k$	$k_{\text{ср}}$
25							
	...	...	...	...	...	...	
50							
	...	...	...	...	...	...	

3. Визначити графічно середню константу швидкості  $k_{\text{ср}}$ .

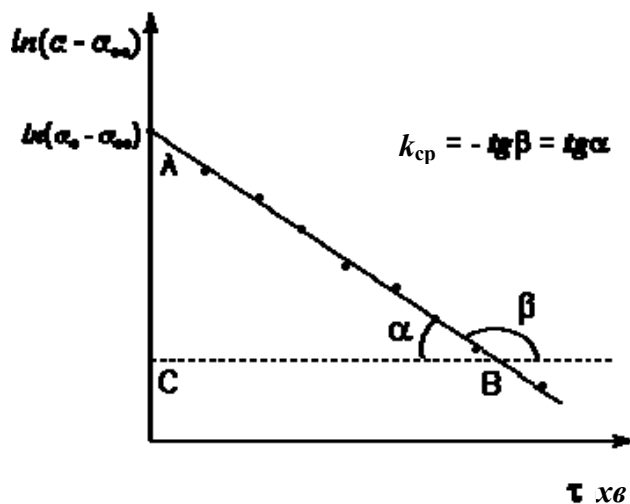


Рис. 24. Графічне визначення константи швидкості інверсії сахарози.

- Для цього будують графік у координатах  $\tau - \ln(\alpha - \alpha_\infty)$ , як показано на рисунку 24. Дана залежність є лінійною. Константу швидкості реакції інверсії сахарози визначають як тангенс кута нахилу побудованої на графіку прямої до осі часу (відношення довжин протилежного  $|AC|$  і прилеглого  $|BC|$  катетів трикутника  $ABC$ ; довжини катетів беруться в одиницях масштабу відповідної осі координат).
4. Визначити час напіврозпаду  $\tau_{1/2}$  в реакції інверсії сахарози за формулою:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k = 0,693 / k.$$

5. Розрахувати аналітично енергію активації реакції інверсії сахарози за формулою

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Для цього використати визначені за пунктом 2 значення констант швидкості реакції, проведеної при 25 і 50 °С.

6. Визначити графічно енергію активації  $E_a$  реакції. Для цього потрібно використати визначені графічно величини константи швидкості реакції при двох температурах  $k_{25}$  і  $k_{50}$  (п.3) і побудувати графік у координатах  $\ln k = f(T)$ .

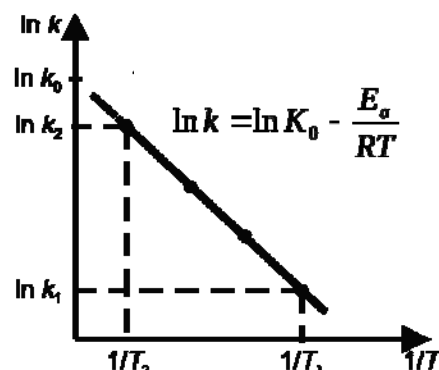


Рис.25. Графічне визначення енергії активації реакції інверсії сахарози

## 7. Висновки:

- ✓ Порівнюючи середні значення констант швидкості, отримані аналітично і графічно при одній і тій же температурі, зробити висновок про вплив концентрації кислоти на швидкість інверсії сахарози.
- ✓ Порівнюючи середні значення констант швидкості, отримані при різних температурах, зробити висновок про вплив температури на швидкість реакції інверсії сахарози.
- ✓ Пояснити вплив температури на швидкість реакції інверсії сахарози.
- ✓ Пояснюють роль каталізатора і його вплив на швидкість реакції інверсії сахарози. Визначити тип каталізу.
- ✓ Порівнюючи експериментальні та теоретичні величини констант швидкості реакції, зробити висновок про помилку експерименту.

Склад розчину		$k \cdot 10^{-6}, \text{с}^{-1}$		
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{г/л}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{моль/л}$	20 °С	30 °С	50 °С
100	51,95	4,43	18,3	229
200	48,45	4,79	19,77	255
500	38,09	5,95	24,5	-

Джерело: *Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополн. / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой - СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 216 с.*

- ✓ Побудувати енергетичну діаграму реакції інверсії сахарози.

### Контрольні питання

1. Напишіть рівняння Арреніуса. У чому полягає фізичний зміст передекспоненціального множника в рівнянні Арреніуса? Від яких факторів він залежить?
2. Які процеси називають каталітичними? У чому полягає принцип дії каталізатора?
3. Наведіть приклади каталітичних хімічних реакцій для гомогенного і гетерогенного каталізу.
4. Як пояснює теорія проміжних сполук механізм гомогенного каталізу?
5. Чим відрізняються механізми прискорення реакцій при підвищенні температури і прискорення реакцій за допомогою каталізатора? Які переваги має прискорення реакцій за допомогою каталізаторів?

### Задачі

1. Розрахувати за рівнянням Арреніуса, у скільки разів збільшується швидкість розкладання гідроген пероксиду при зниженні енергії активації реакції з 75,6 кДж / моль – при відсутності каталізатора, до 54,6 кДж / моль у присутності йонів Феруму(III).
2. Енергія активації реакції розкладання гідроген пероксиду у водному середовищі при температурі 22 °С дорівнює 75,6 кДж/моль. При застосуванні певного каталізатора (табл.) енергія активації зменшується. Визначити, у скільки разів збільшується константа швидкості каталітичної реакції при 22 °С за рахунок застосування каталізаторів, зазначених у таблиці:

Каталізатор	Енергія активації, кДж/моль
Fe <sup>2+</sup>	42
I <sup>-</sup>	56,5
Pt	47
Каталаза (фермент)	20

3. Визначити, у скільки разів при 22 °С швидкість реакції розкладання гідроген пероксиду у присутності фермента каталази більше, ніж швидкість тієї ж реакції, що каталізується йонами Fe<sup>2+</sup>. Для вирішення скористайтеся даними попередньої задачі.

4. Реакція розкладання в газовій фазі  $A \rightarrow B + D$  каталізується парами речовини  $K$ . Відомо, що порядок каталітичної реакції по речовині  $A$  дорівнює 1. Встановлено, що При збільшенні концентрації  $K$  в 2,8 рази швидкість реакції зростає в 1,67 рази. Визначте порядок реакції по речовині  $K$  і напишіть кінетичне рівняння реакції.
5. Енергія активації реакції розкладання гідроген пероксиду, що каталізується йодид-іонами  $I^-$ , дорівнює  $E_{a,1} = 56,5$  кДж/моль, а енергія активації тієї ж реакції, що каталізується йонами  $Fe^{2+}$  дорівнює  $E_{a,2} = 42,0$  кДж/моль. Визначте, для якої реакції константа швидкості (при 22 °С) більше й у скільки разів.
6. Визначити питома обертання площини поляризації  $i$ -морфіну, якщо розчин, який містить 0,45 г  $i$ -морфіну в 30 мл метанолу, при довжині трубки 25 см обертає площину поляризації вліво на 4,920.
- 1) 131,2°;      2) 126,4°;      3) 120,9°;      4) 115,6°.

7. Питоме обертання площини поляризації виноградного цукру визначають за формулою

$$\alpha_D^{20} = + 52,5 + 1,88 \times 10^{-2}c + 5,17 \times 10^{-3}c^2,$$

де  $c$  — концентрація, г/100 мл. Визначити кут обертання площини поляризації розчину, який містить певну масу  $m$  виноградного цукру в 25 мл води, якщо довжина трубки 20 см:

Задача	1	2	3	4	5
Маса, г	2,0	2,5	3,0	3,8	3,4

Варіанти відповідей:

1. 1) 21,12°;      2) 16,45°;      3) 12,09°;      4) 8,48°.
2. 1) 10,64°;      2) 12,74°;      3) 16,19°;      4) 21,36°.
3. 1) 15,52°;      2) 12,83°;      3) 9,59°;      4) 5,86°.
4. 1) 10,02°;      2) 12,14°;      3) 16,41°;      4) 22,36°.
5. 1) 14,16°;      2) 17,04°;      3) 20,69°;      4) 24,56°.
8. Питоме обертання площини поляризації 40%-ного розчину яблучної кислоти при 10°С дорівнює +1,31°, при 20°С - +0,54° і при 30°С - -0,12°. Визначити кут обертання площини поляризації розчину, який містить 5,55 г яблучної кислоти в 50,0 мл при 25 °С, якщо довжина трубки 15 см.
- 1) 0,096°;      2) 0,048°;      3) 0,024°;      4) 0,012°.
9. Питоме обертання площини поляризації виноградного цукру при різних довжинах хвиль має такі значення:

Довжина хвилі, нм	477	479	508	535	565
Питоме обертання, град.	+96,62	+83,88	+73,61	+65,35	+41,89

Визначити питоме обертання площини поляризації для характеристичної лінії Гідрогену.

Задача	8	9	10
Лінія	жовта (589 нм)	синя (486 нм)	фіолетова (434 нм)

Варіанти відповідей:

8. 1) 52,1°;            2) 48,9°;            3) 43,2°;            4) 37,4°.
9. 1) 50,2°;            2) 62,4°;            3) 71,9°;            4) 80,0°.
10. 1) 114,6°;            2) 104,0°;            3) 92,9°;            4) 81,6°.
10. Питоме обертання площини поляризації стрихніну в розчині спирту при 20 °С дорівнює 104°. Визначити концентрацію стрихніну в розчині (г/100 мл), якщо для трубки довжиною 25 см кут обертання площини поляризації рівний –1,56°.
- 1) 0,60;                    2) 0,68;                    3) 0,74;                    4) 0,81.
11.  $\alpha(+)$ -яблучна кислота обертає площину поляризації вправо,  $b(-)$ -яблучна кислота – вліво. Питоме обертання площини поляризації для суміші обох ізомерів яблучних кислот дорівнює 2,3°. Визначити вміст  $\alpha(+)$ -яблучної кислоти в розчині (г/100мл), кут обертання площини поляризації якого рівний +0,8°, якщо сумарну концентрацію кислот умовно прийняти за 1.
- 1) 0,59;                    2) 0,67;                    3) 0,74;                    4) 0,79.
15. За значеннями констант швидкостей при двох температурах визначити: енергію активації реакції, константу швидкості реакції при температурі  $T_3$ , температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції і кількість речовини  $x$ , що прореагувала за час  $t$ , якщо початкові концентрації дорівнюють  $C_0$ . Прийняти, що порядок реакції і молекулярність співпадають.

Реакція	$T_1, K$	$k_1, \text{хв}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$	$T_2, K$	$k_2, \text{хв}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}$	$T_3, K$	$t, \text{хв}$	$C_0, \text{моль/л}$
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	574	0,0856	497	0,00036	483	60	0,09
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	551	0,0159	525	0,0026	568	10	0,1
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	599	0,00146	6722	0,0568	648	28	2,83
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	628	0,0000809	7880	0,1059	976	18	1,87
$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	1525	47059	1251	1073	1423	45	2,83
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	986	6,72	1165	977,0	1053	65	1,75
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$	298	0,00203	288	0,000475	338	32	0,93
$\text{PN}_3 \rightarrow \text{P} + 3/2\text{H}_2$	953	0,0183	918	0,0038	988	80	0,87
$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	552	0,0000609	593	0,00132	688	35	2,5
$\text{KClO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	283	1,00	305	7,15	383	35	11,67

$\rightarrow \text{KCl} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$							
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	288	0,00031	313	0,00815	303	89	3,85
$\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$	655	0,0053	745	0,676	698	104	0,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{NaI}$	273	0,0336	303	2,125	288	10	0,87
$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} + \text{KCl}$	297	0,68	316	5,23	303	18	0,96
$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{HCl}$	353	0,0000222	403	0,00237	423	26	0,50
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	283	2,307	318	21,65	343	15	0,95
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ (каталізатор $\text{HCl}$ 0,1 н)	298	0,000653	308	0,001663	313	25	1,60
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$	298	0,01609	308	0,03784	323	80	2,96
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	273	0,00002056	313	0,001094	298	67	3,55
$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{HCO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$	323	0,0055	358	0,2940	338	5	0,5
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaI} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$	273	0,029	298	1,04	286	100	3,89
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$	298	1,44	338	2,01	318	90	2,67
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	298	0,0765	328	35,5	313	15	1,85

12. Питоме обертання площини поляризації стрихніну в розчині спирту при концентрації 2,25 г/100 мл – 104,3°. Визначити концентрацію розчину стрихніну (г/100мл), для якого кут обертання площини поляризації дорівнює 4,85° при довжині трубки 25 см.

1) 1,09;                                      2) 1,24;                                      3) 1,37;                                      4) 1,52.

13. Для D-маннози  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  при 20°C питоме обертання площини поляризації для  $\alpha$ -форми дорівнює +29,3°, для  $\beta$ -форми – –17,0°. Зразок масою 3,68 г, який містить обидві форми, розчинили в 15 мл розчинника. Цей розчин обертає площину поляризації на +3,86° при довжині трубки 15 см. Визначити вміст  $\beta$ -форми в зразку (%).

1) 52,1°;                                      2) 48,9°;                                      3) 44,2°;                                      4) 40,5°.

14. При взаємодії сахарози і глюкози з калій борогідридом глюкоза відновлюється, а сахароза не змінюється. Розчин, який містить глюкозу і сахарозу, до реакції з калій борогідридом обертає площину поляризації на 4,3° при довжині трубки 10 см, а після реакції — на 2,9°. Визначити вміст глюкози і сахарози в розчині (мг/мл).

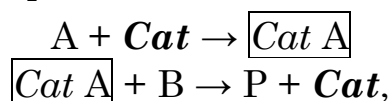
1) 43,6 мг/мл (сахароза), 12,5 мг/мл (глюкоза);  
2) 24,2 мг/мл (сахароза), 22,1 мг/мл (глюкоза);  
3) 12,5 мг/мл (сахароза), 43,6 мг/мл (глюкоза);  
4) 36,3 мг/мл (сахароза), 19,1 мг/мл (глюкоза).

# ГОМОГЕННИЙ КАТАЛІЗ.

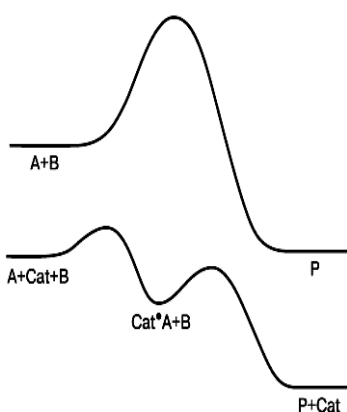
## ІНГІБУВАННЯ КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

### Лабораторна робота № 10

Каталітичні реакції перебігають за *циклічним маршрутом*, що включає декілька послідовних або послідовно-паралельних стадій. В результаті перебігу цих реакцій один з компонентів, що бере участь на першій стадії, знову регенерується на останній стадії циклу – це *каталізатор*. Інші компоненти вихідної реакційної суміші – субстрати – в результаті каталітичного процесу перетворюються на продукти реакції. Послідовність реакцій, яка становить такий циклічний маршрут каталітичного процесу, називається механізмом реакції:



де *Cat* — позначення каталізатора, а  $\boxed{\mathit{Cat} A}$  – це проміжний продукт реакції, або *інтермедіата* (*intermedius* в перекладі з латинської означає «проміжний»). Енергетичний профіль, який супроводжує цю послідовність з двох реакцій (рис. 27, нижній графік), зовсім інший, ніж у відсутність каталізатора. Бар'єр, який треба подолати, щоб почалася кожна з реакцій, істотно нижче, а це означає, що каталізатор підібраний хороший. Можливо, тепер буде достатньо невеликої енергії активації, наприклад, кімнатної температури або зовсім незначного нагрівання, щоб реагуючі молекули змогли подолати енергетичний бар'єр. Реакція йде легко.



**Рис. 26.** Графік, що характеризує кількість енергії, яка необхідна для взаємодії молекул А і В, з утворенням продукту Р.

Реакція без каталізатора (верхня крива) вимагає значних енергетичних витрат, оскільки потрібно подолати «енергію активації» - пік між вихідними реагентами і продуктом.

У каталітичній реакції (нижня крива) спочатку з речовиною А реагує каталізатор з утворенням інтермедіати *Cat A*, яка далі перетворюється на продукт Р, але із значно меншими енергетичними затратами.

Інтермедіати легко розкладаються, присутні у *невеликих* концентраціях і, чим кращим є каталізатор, тим складніше їх



виявити. Навпаки, якщо тривалість життя інтермедіати достатньо велика, то каталізатор є поганим. Тому:

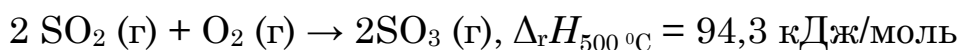
---

Інтермедіатою називають проміжну сполуку, яка утворюється при взаємодії вихідних речовин і дуже швидко вступає в наступну реакцію (розкладання, взаємодії з іншою інтермедіатою, стінкою посудини або молекулою) з утворенням кінцевих продуктів.

---

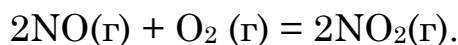
Каталіз, при якому каталізатор, реагенти і продукти реакції знаходяться в одній фазі (газовій або рідкій) називають **гомогенним**.

Прикладом *гомогенного каталітичного процесу в газовій фазі* може бути процес окиснення сульфур діоксиду  $\text{SO}_2$  до сульфур триоксиду  $\text{SO}_3$ . Без каталізатора  $\text{SO}_2$  окиснюється киснем дуже повільно:

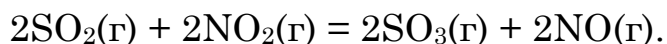


Каталізаторами цього процесу є нітроген(II) оксид (використовується при виробництві  $\text{H}_2\text{SO}_4$  камерним – нітрозним – способом), промотовані піросульфатами лужних металів каталізатори на основі ванадій(V) оксиду  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ванадієва контактна маса – БАВ, СВД, СВС, ІК, до складу яких входить  $\sim 8\%$   $\text{V}_2\text{O}_5$ , нанесеного на пористий носій). Каталітична дія  $\text{NO}$  пов'язана із спрямуванням реакції за іншим механізмом, що не включає повільної стадії взаємодії сульфур діоксиду з молекулярним киснем.

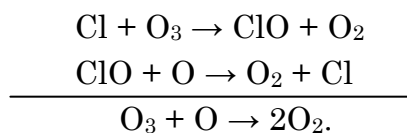
Каталізатор  $\text{NO}$  вступає в реакцію з киснем  $\text{O}_2$  і утворює проміжний продукт  $\text{NO}_2$



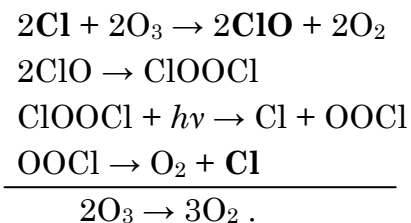
$\text{NO}_2$  реагує з  $\text{SO}_2$  за рівнянням реакції



Природним каталітичним процесом є поява озонових дір у присутності хлорофлуоровуглеводнів. Процес починається з того, що інертні і нешкідливі хлорофлуоровуглеводні при опроміненні ( $h\nu$ ) у стратосфері розкладаються і продуктами розкладу є спектр хлоровмісних сполук:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{ClNO}_2$ . Ці речовини адсорбуються на кристалах льоду в полярних хмарах, а потім розкладаються під дією весняного сонячного опромінення, легко вивільняючи атоми Хлору. Останні ініціюють ряд каталітичних ланцюгів, в яких розкладається озон. Найпростіший можливий механізм цього процесу вперше запропонували в 1970 році:



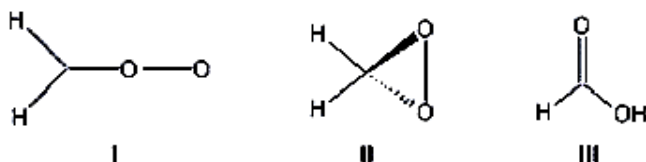
Для здійснення послідовності зазначених реакцій необхідні атоми Оксигену, але їх не вистачає в стратосфері Антарктики. Реальний механізм є складнішим і включає чотири основні реакції:



В обох механізмах атоми Cl є каталізаторами, а ClO – інтермедіатою. Другий механізм має декілька проміжних продуктів, серед яких ClOOCl і OOCl.

У першій половині XX століття Рудольф Кріге вивчав взаємодію ненасичених органічних сполук (етену  $\text{C}_2\text{H}_4$  й ацетилену  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) з озоном  $\text{O}_3$  і у 1949 році запропонував механізм цих реакцій (реакції *озонлізу*) через формування інтермедіати  $\text{R}_1(\text{R}_2)\text{-C-O-O}\cdot$  (*карбонілоксид*, або інтермедіата Кріге, де  $\text{R}_1$  і  $\text{R}_2$  – органічні радикали). Інтермедіата Кріге – це не одна молекула, а група молекул схожої будови, які обов'язково містять групу ( $\text{-C-O-O}\cdot$ ).

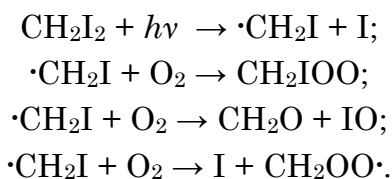
У найпростішому випадку, коли з озоном реагує етен  $\text{C}_2\text{H}_4$ , на першій стадії реакції утворюється комплекс етена з озоном – *озоніди*  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{O}_3)$ . Це малостійка молекула (інтермедіата), у результаті розпаду якої утворюється формальдегід  $\text{H}_2\text{C=O}$  й *інтермедіата Кріге* (у даному випадку  $\text{H}_2\text{C-O-O}\cdot$ ). Визначити інтермедіату Кріге за допомогою звичайних інструментальних методів, у результаті її високої реакційної здатності, неможливо. Основними кінцевими продуктами усіх цих реакцій будуть формальдегід  $\text{H}_2\text{C=O}$  і формиатна кислота  $\text{HCOOH}$ , тобто етен розщеплюється озоном за подвійним зв'язком на дві частини.



**Рис.27.** Молекули – найпростіші інтермедіати Кріге (I), діоксирану (II) й формиатної кислоти (III). Останній ізомер (III) має такий же склад, як інтермедіата Кріге, але інші властивості.

У 2012 році інтермедіату Кріге виявила група британських і американських учених, які досліджували реакцію метиленіодиду  $\text{CH}_2\text{I}_2$  з киснем  $\text{O}_2$ . (Реакцію проводили под тиском 4 мм.рт.ст. у надлишку кисню, суміш опромінювали світлом з довжиною хвилі 248 нм. Продукти взаємодії аналізували методом мас-спектрометрії.) Виявилось, що під дією світла спочатку утворюється атомарний йод (I) і дуже активний радикал  $\cdot\text{CH}_2\text{I}$ , який

ініціює реакцію з киснем. У результаті були одержані спектри найпростішої з інтермедіат Кріге, а саме  $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{O}\cdot$ .

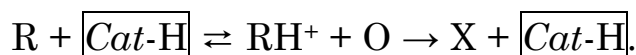


Інтермедіата Кріге є дуже сильним окиснювачем і реагує з водою й нітроген(І) оксидом  $\text{NO}$  атмосфери. Від інтенсивності цих реакцій залежить вплив інтермедіати Кріге на кліматичні процеси. Наприклад, її взаємодія з оксидами Нітрогену дає радикал  $\cdot\text{NO}_3$ . За розрахунками концентрація останнього при цьому може вирости приблизно на 20 % порівняно з дією іншого окиснювача атмосфери – гідроксильного радикалу  $\cdot\text{OH}$ . Крім того, інтермедіата Кріге активно окиснює сульфур діоксид  $\text{SO}_2$ , концентрація якого в атмосфері міст доходить до  $1,0 \text{ мг/м}^3$ , а також ацетатну  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і форміатну  $\text{HCOOH}$  кислоти (при нормальних умовах це рідини, але при низьких тисках вони існують у вигляді газу або аерозолі). Класична модель враховує окиснення цих кислот тільки гідроксильним радикалом  $\cdot\text{OH}$ .

Окисні процеси в атмосфері за участю  $\cdot\text{OH}$  і інтермедіат Кріге призводять до результатів, протилежних парниковому ефекту.

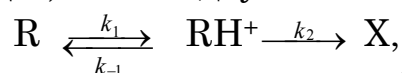
Серед гомогенних каталітичних реакцій, що відбуваються у водних розчинах, найбільш відомі каталіз кислотами, основами, а також солями і комплексними сполуками металів.

**Кислотний каталіз** обумовлений переходом протона від каталізатора ( $\text{Cat-H}$ , наприклад, кислота) до вихідної речовини ( $\text{R}$ ) з утворенням нестійкої проміжної сполуки  $\text{RH}^+$ , яка розпадається, утворює кінцевий продукт  $\text{X}$  і регенерує кислоту (каталізатор):



Термін «кислота» можна застосувати до всіх молекул або йонів, які здатні відщеплювати протон з утворенням основи ( $\text{O}$ ):  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  тощо.

Кінетику цих каталітичних реакцій можна розглядати як послідовний процес, який відбувається за дві стадії:



де  $k_1$ ,  $k_{-1}$  й  $k_2$  – константи швидкостей відповідних реакцій. Комплекс  $\text{RH}^+$  можна розглядати як перехідний стан, що знаходиться в рівновазі з вихідною речовиною  $\text{R}$ . За умови рівноваги швидкостей прямої та зворотної реакцій, швидкість першої оборотної стадії становить:

$$v = k_1 \cdot C_{\text{R}} \cdot C_{\text{Cat-H}} = k_{-1} \cdot C_{\text{RH}^+} \cdot C_{\text{O}}.$$

Звідси:

$$C_{\text{RH}^+} = (k_1/k_{-1}) \cdot C_{\text{Cat-H}} \cdot C_{\text{R}}/C_{\text{O}}$$

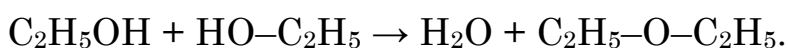
і, відповідно, швидкість сумарної реакції буде виражається рівнянням:

$$\frac{dC_{RH^+}}{d\tau} = k_2 \cdot C_{RH^+} = k_2(k_1/k_{-1}) \cdot C_R \cdot C_{Cat-H} / C_O.$$

Таким чином, при сталому вмісті вихідної речовини швидкість реакції пропорційна концентрації каталізатора.

Якщо ж швидкість розпаду проміжної сполуки  $RH^+$  з утворенням  $X$  набагато більше швидкості її зворотного перетворення на  $R$ , то між  $R$  і  $RH^+$  не може встановитися рівновага. У цьому випадку сумарна швидкість процесу визначається швидкістю першої стадії (переходу протона від кислоти до  $R$ ).

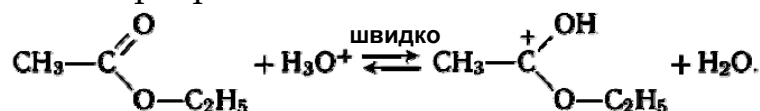
Кислотний каталіз був першим відомим прикладом каталітичного процесу – синтезу діетилового етеру зі спирту за участю сульфатної кислоти (VIII ст., Джабір ібн Хайям).



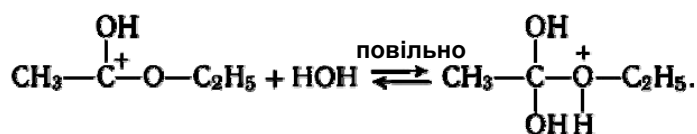
Вдруге ця реакція була відкрита в 1540 році.

Іншим прикладом кислотного каталізу є реакція гідролізу складного естеру, яка здійснюється через ряд послідовних перетворень:

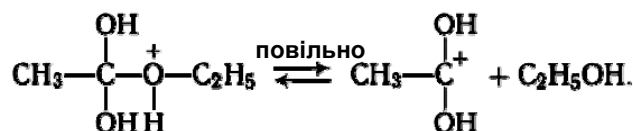
1. Приєднання протона за подвійним зв'язком  $-C=O$



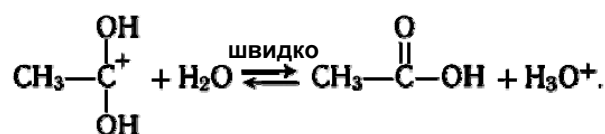
2. Приєднання води:



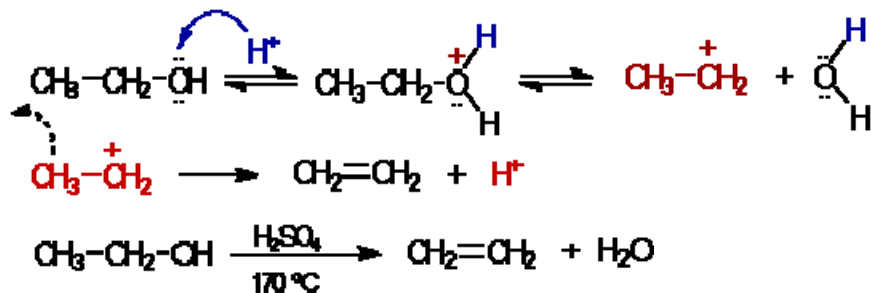
3. Відщеплення молекули спирту:



4. Відщеплення протона:



Використання концентрованої сульфатної  $H_2SO_4$  як гомогенного кислотного каталізатора реакції дегідратації дозволяє отримувати етен з етанолу вже при  $170^\circ C$ :

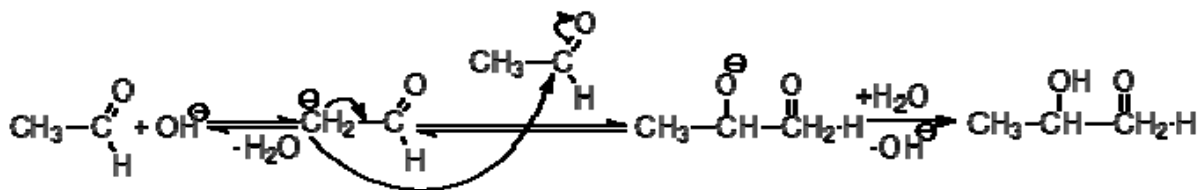


Розрив зв'язку С–О в етанолі відбувається з утворенням двох частинок, з яких нестійкою є тільки одна (карбокатион), а друга (H<sub>2</sub>O), навпаки, дуже стійка. Це веде до загального зниження енергії активації порівняно з реакцією без каталізатора, де розрив зв'язку С–О відбувається, ймовірно, з утворенням набагато більш нестійких частинок. Далі карбокатион перетворюється на стійку нейтральну сполуку (етен) з відщепленням Н<sup>+</sup>. Таким чином, каталізатор Н<sup>+</sup> повертається в середовище і знову може вступати в наступний цикл реакцій.

**Каталіз основами** (Cat) відбувається за схемою:

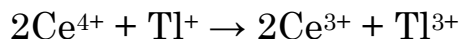


Прикладом основного каталізу є реакція альдольної конденсації:

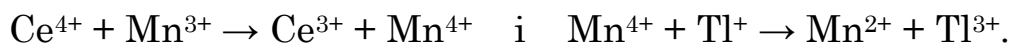
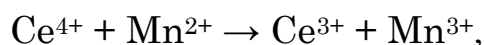


Каталіз полягає в тому, що ОН<sup>-</sup> вириває Н<sup>+</sup> з α-ланки оксосполук, а отриманий атом атакує атом Карбону карбонільної групи іншої молекули.

**Каталіз за участю йонів** відбувається як окисно-відновний процес. При окисно-відновному каталізі йонами зазвичай здійснюється одноелектронний перенос. Наприклад, реакція

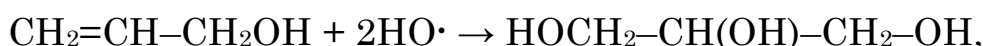


перебігає повільно, оскільки відбувається перенос відразу двох електронів, а Тl не має йона Тl<sup>2+</sup>. Реакція прискорюється йонами Мангану(II):

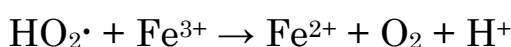
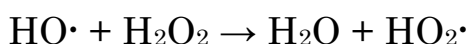
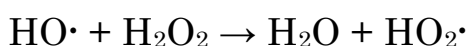


Реакція розкладання Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> часто відбувається за радикально-ланцюговим механізмом, де роль каталізатора полягає в ініціюванні

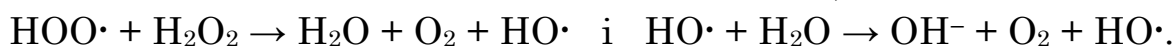
вільних радикалів. Наприклад, у суміші водних розчинів  $\text{H}_2\text{O}_2$  і  $\text{Fe}^{2+}$  (реактив Фентона) реакція відбувається з перенесенням електрона з йону  $\text{Fe}^{2+}$  на молекулу  $\text{H}_2\text{O}_2$  з утворенням йону  $\text{Fe}^{3+}$  і дуже нестійкого аніон-радикала  $[\text{H}_2\text{O}_2]^\cdot$ , який відразу ж розпадається на аніон  $\text{OH}^-$  і вільний гідроксильний радикал  $\text{HO}^\cdot$ . Радикал  $\text{HO}^\cdot$  дуже активний. Якщо в системі присутні органічні сполуки, то можливі їх різноманітні реакції з гідроксильними радикалами. Так, ароматичні сполуки та оксокислоти окиснюються (бензен, наприклад, перетворюється на фенол), ненасичені сполуки можуть приєднувати гідроксильні групи з розривом подвійного зв'язку:



а також можуть вступити в реакцію полімеризації. За відсутності таких реагентів  $\cdot\text{OH}$  реагує з  $\text{H}_2\text{O}_2$  з утворенням менш активного радикала  $\text{HO}_2^\cdot$ , який здатний відновлювати йони  $\text{Fe}^{3+}$ , які замикають каталітичний цикл:

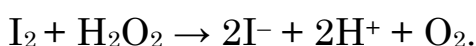


Інший приклад – розкладання гідроген пероксиду за участю йона Купруму(II), ймовірна схема якого:



Це радикально - ланцюговий процес, який гальмується бенzenом. Реакцію проводять у кислому середовищі, оскільки в лужному буде випадати осад купрум(II) гідроксиду.

Деякі каталізатори ініціюють неланцюгове розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$ , наприклад:



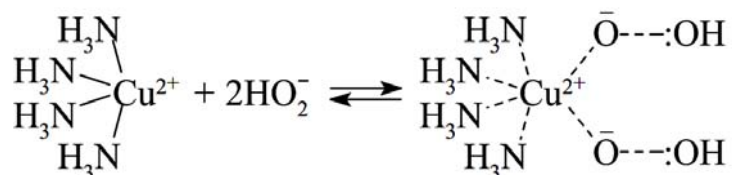
Неланцюгова реакція відбувається і при окисненні йонів  $\text{Fe}^{2+}$  у кислих розчинах гідроген пероксидом:



Оскільки у водних розчинах майже завжди є сліди різних каталізаторів, до розчинів  $\text{H}_2\text{O}_2$ , навіть розбавлених, при їх

тривалому зберіганні додають інгібітори та стабілізатори, що зв'язують йони металів. При цьому розчини злегка підкислюють, бо при дії чистої води на скло утворюється слабколужний розчин, який сприяє розкладанню  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

*Каталіз комплексними йонами.* При використанні як каталізатора йона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$  (комплекс стабільний в лужному середовищі) гідроген пероксид утворює йон  $\text{HO}_2^-$ , що реагує з каталізатором за схемою



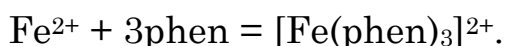
з подальшим розкладанням перехідної сполуки з утворенням  $\text{O}_2$ , йонів  $\text{OH}^-$  і регенерацією каталізатора. Аналогічну дію мають йони  $\text{Mn}^{2+}$  зв'язані в комплекси з деякими органічними сполуками. У присутності цих йонів вдалося виміряти довжину ланцюга реакції, яка складає 103 ланки. Велика довжина ланцюга обумовлює високу ефективність розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$  у присутності найбільш ефективних каталізаторів, які з високою швидкістю генерують вільні радикали. При такій довжині ланцюга швидкість розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$  збільшується в тисячу разів. Цікаво, що комплексні каталізатори здатні здійснювати багатоелектронний перенос.

**Коливальні реакції.** У 1951 році Б. П. Белоусов відкрив, що в реакції взаємодії лимонної кислоти з калій броматом, яка каталізується йонами Церію, відбуваються коливання концентрацій окисненої і відновленої форм Церію. У цій реакції розчин регулярно, з певною періодичністю, змінює своє забарвлення: безбарвний розчин спочатку переходить у жовтий, обумовлений йонами Церію(IV), а потім знову стає безбарвним через утворення йонів Церію(III). Коливання можна спостерігати візуально, їх період знаходиться в межах 10-100 секунд. Період коливань забарвлення розчину зменшується з підвищенням кислотності середовища і температури.

Реакція стає більш яскравою, якщо використовувати малонову кислоту, а замість йонів Церію – йони Феруму(II) ( $\text{Fe}^{2+}$ ). У цьому випадку розчин у колбі може годинами зі строгою періодичністю

змінювати колір у всьому видимому діапазоні від рубіново-червоного до небесно-блакитного. Брутто-формула реакції виглядає досить просто, проте реакція відбувається більш ніж у 20 стадій і відповідно з утворенням такої ж кількості проміжних продуктів.

Розглянемо більш детально саме цю реакцію. Для того щоб її здійснити, готують два розчини. Заздалегідь можна приготувати розчин А – розчин фероїну, комплексу Феруму(II) з *o*-фенантроліном (phen) –  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ :

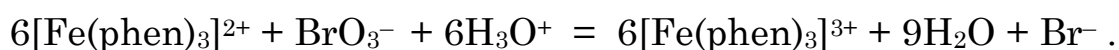


Розчин Б – це розчин броммалонової кислоти, який готується безпосередньо перед демонстрацією:



Броммалонова кислота, яка утворюється, є нестійкою, проте деякий час її можна зберігати при низькій температурі.

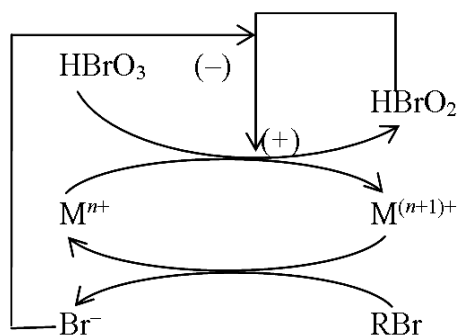
Для проведення досліду на скляну пластинку, що закриває світлове вікно, ставлять чашку Петрі, в яку послідовно вносять за допомогою піпеток насичений розчин калій бромату, розчин броммалонової кислоти і розчин фероїну. Протягом декількох хвилин на червоному фоні в чашці з'являються блакитні ділянки. Це обумовлено утворенням іншого комплексу фероїну  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$  при окиснювально-відновній реакції комплексу фероїну  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  з бромат-іонами (рис.29):



Цей процес відбувається з автоприскоренням. Потім утворений комплекс  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$  окиснює броммалонову кислоту з утворенням бромід-іонів:







**Рис. 29. Схема реакції Белоусова - Жаботинського.**

Бромід-іони, що виділяються, є інгібіторами реакції окиснення комплексу феруму(II) бромат-іонами. Тільки коли концентрація  $[Fe(phen)_3]^{2+}$  стає достатньо високою, інгібування бромід-іонами пригнічується, і знову починають відбуватись реакції синтезу броммалонової кислоти і окиснення комплексу. Процес повторюється знову, що проявляється у змінах забарвлення

розчину. Від блакитних ділянок в чашці в усі сторони розходяться концентричні кругові червоно-блакитні «хвилі». Якщо змішати скляною паличкою, то розчин на деякий час набуде одного кольору, а потім періодичний процес повториться. З часом реакція припиняється через виділення карбон діоксиду.

Якщо внести в чашку Петрі, крім усіх зазначених вище реагентів, кілька кристалів церій(III) нітрату гексагідрату, то діапазон забарвлень розшириться: з'явиться жовтий колір, обумовлений похідними Церію(IV), і зелений – через накладання блакитного і жовтого кольорів.

Такий коливальний процес стає можливим за виконання певних умов. По-перше, для появи стійких просторових структур, де області високих і низьких концентрацій речовин по чергово змінюються, необхідне поєднання ритму хімічних коливань з дифузією молекул.

Якщо пояснювати коливальні хімічні реакції в термінах «хижак-жертва», то роль «хижаків» виконують проміжні продукти, які сповільнюють або зовсім блокують окремі стадії процесу, – це інгібітори. Роль «жертв» виконують каталізатори, які прискорюють хід реакції. Хоча сам каталізатор (Fe) не витрачається в реакції, але співвідношення концентрацій йонів  $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$  змінюється.

По-друге, коливальний процес неможливий без джерела енергії. У реакції Белоусова-Жаботинського джерелом енергії слугує органічна малонова кислота. Дійсно, при її повному окисненні коливання в реакції загасають, а потім і сама реакція припиняється.

Перелік подібних реакцій можна продовжити. Пізніше були відкриті коливальні реакції на межі поділу двох фаз. З них найбільш відомими є реакції на межі метал-розчин, які отримали специфічні назви – «залізний нерв» і «ртутне серце». Перша з них – реакція розчинення заліза (дроту) в нітратній кислоті – отримала свою назву через зовнішню схожість з динамікою збудженого нерва, що було помічено ще В. Ф. Оствальдом. Друга (один з її варіантів) – реакція розкладання  $H_2O_2$  на поверхні металічної ртуті. У реакції відбувається періодичне утворення і розчинення плівки оксиду на поверхні ртуті. Коливання поверхневого натягу ртуті обумовлюють ритмічні пульсації краплі, які нагадують биття серця.

## ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТА

### 1. Порівняння активності різних каталізаторів при розкладанні гідроген пероксиду

У даному досліді порівнюють ефективність дії каталізаторів  $K_2Cr_2O_7$  і  $FeCl_3$ . Швидкість реакції обернено пропорційна часу її перебігу, який визначається як різниця між моментом закінчення і початку виділення бульбашок газу.

#### I. ПІДГОТОВЧИЙ ПЕРІОД РОБОТИ

Приготувати по 50 мл розчинів реагентів:

Речовини	Склад розчину
$H_2O_2$	$\omega = 3 \%$
$K_2Cr_2O_7$	$C = 0,3$ моль/л
$FeCl_3$	$C = 0,3$ моль/л

#### II. ПОСЛІДОВНІСТЬ ОПЕРАЦІЙ ЕКСПЕРИМЕНТА

- У дві мірні конічні пробірки налити по 1 мл водного розчину гідроген пероксиду.
- В одну пробірку додати дві краплі розчину калій дихромату, а в іншу пробірку – чотири краплі. За допомогою секундоміра виміряти час перебігу реакції (від початку і до закінчення виділення бульбашок газу) в обох пробірках, а також забарвлення розчину.
- Повторити операції пп. 1-2 і провести аналогічні експерименти у присутності каталізатора – розчину ферум(III) хлориду.

## 2. Гомогенна каталітична реакція відновлення йонів Феруму(III)

У даному досліді як приклад гомогенного каталізу розглядається реакція відновлення йонів  $\text{Fe}^{3+}$  йонами  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ :



яка прискорюється у присутності йонів  $\text{Cu}^{2+}$ .

### I. ПІДГОТОВЧИЙ ПЕРІОД РОБОТИ

Приготувати по 50 мл розчинів реагентів:

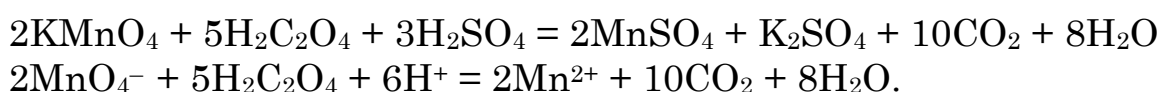
Речовини	Склад розчину
$\text{FeCl}_3$	$C = 0,1$ моль/л
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$C = 0,1$ моль/л
$\text{NH}_4\text{NCS}$	$C = 0,1$ моль/л.
$\text{CuSO}_4$	$C = 0,05$ моль/л

### II. ПОСЛІДОВНІСТЬ ОПЕРАЦІЙ ЕКСПЕРИМЕНТА

1. Для одержання розчину ферум(III) роданіду  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$  змішати в колбі 5 мл розчину ферум(III) хлориду і 1 мл розчину амоній роданіду.
2. Піпеткою відібрати 1 мл приготованого розчину в пробірку.
3. У другу пробірку налити 1 мл розчину натрій тіосульфату.
4. Уміст обох пробірок об'єднати, для чого розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  швидко перелити в пробірку з розчином  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$  і зафіксувати час початку реакції, для чого включити секундомір. Записати зміни, що спостерігаються.
5. Зафіксувати за секундоміром момент повного знебарвлення розчину, який умовно можна вважати часом перебігу реакції.
6. Провести аналогічний експеримент (операції з пп. 2-5), додавши в пробірку з розчином  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$  одну краплю розчину купрум(II) сульфату.
7. Повторити дослід з трьома краплями розчину купрум(II) сульфату.

## 3. Автокатализ. Взаємодія калій перманганату з оксалатною кислотою

Реакція виражається рівнянням:



Реакція відбувається дуже повільно. При збільшенні концентрації йонів  $\text{Mn}^{2+}$  збільшується швидкість їх взаємодії з йонами  $\text{MnO}_4^-$  з утворенням  $\text{Mn}^{3+}$ :



Далі йони  $\text{Mn}^{3+}$  швидко взаємодіють з оксалатною кислотою:



При цьому йон  $\text{Mn}^{3+}$  знову переходить у йон  $\text{Mn}^{2+}$ , тому, якщо в реакційну суміш одразу додати йони  $\text{Mn}^{2+}$ , швидкість реакції різко збільшується.

## I. ПІДГОТОВЧИЙ ПЕРІОД РОБОТИ

Приготувати по 50 мл розчинів реагентів:

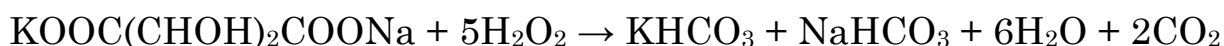
Речовини	Склад розчину
$\text{KMnO}_4$	$C = 0,02$ моль/л
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$C = 0,1$ моль/л
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$C = 2,0$ моль/л
$\text{MnSO}_4$ або $\text{MnCl}_2$	$C = 0,1$ моль/л

## II. ПОСЛІДОВНІСТЬ ОПЕРАЦІЙ ЕКСПЕРИМЕНТА

1. У кожен з двох пробірок налити по 1 мл розчину калій перманганату і розчину оксалатної кислоти.
2. Додати в кожен пробірку по п'ять крапель розчину сульфатної кислоти для створення достатньої кислотності середовища.
3. Одну пробірку залишити для порівняння, а в іншу додати 3 краплі розчину солі двовалентного Мангану і включити секундомір.
4. Відзначити час, за який відбулось знебарвлення розчинів у першій і в другій пробірках.

### 4. Вивчення послідовних реакцій

Незвично відбувається окиснення калій-натрієвої солі винної кислоти (сегнетової солі) у присутності кобальт(II) хлориду як каталізатора. В ході реакції



рожевий  $\text{CoCl}_2$  змінює колір на зелений через утворення комплексної сполуки з тартратом - аніоном винної кислоти.

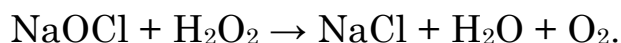
У міру перебігу реакції і окиснення тартрату комплекс руйнується і каталізатор знову рожевіє. Якщо замість кобальт(II) хлориду використовувати як каталізатор мідний купорос, то проміжна сполука, залежно від співвідношення вихідних реагентів, буде забарвлена в помаранчевий або зелений колір. Після закінчення реакції відновлюється синій колір мідного купоросу.

## 5. Періодичні реакції

У деяких умовах розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$  відбувається дуже незвично, наприклад, якщо нагріти підкислений сульфатною кислотою розчин  $\text{H}_2\text{O}_2$  у присутності калій йодату  $\text{KIO}_3$ , то при певних концентраціях реагентів спостерігається коливальна реакція, при цьому виділення кисню періодично припиняється, а потім поновлюється з періодом від 40 до 800 секунд.

## 6. Періодична реакція Брея-Лібавського

Зовсім інакше реагує гідроген пероксид у присутності сильних окиснювачів, а також речовин, які легко віддають кисень. У таких випадках  $\text{H}_2\text{O}_2$  може виступати як відновник з одночасним виділенням кисню (відновний розпад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), наприклад:



Реакція цікава тим, що в ній утворюються збуджені молекули кисню, які випускають помаранчеву флуоресценцію, а кисень виділяється з певною періодичністю.

## 7. Інгібування реакції взаємодії заліза з хлоридною кислотою

1. У дві пробірки налити по 3 – 4 мл розчину хлоридної кислоти.
2. В одну пробірку додати на кінчику шпателя уротропін.
3. Потім в кожен пробірку помістити залізний гвіздок.
4. Нагріти вміст пробірок.

Спостерігати за виділенням водню і описати спостереження. Написати рівняння хімічної реакції. Зробити висновок про вплив уротропіну на швидкість реакції взаємодії заліза з хлоридною кислотою.

## ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

### № 1.

1. Вихідні дані, спостереження, результати вимірювань і розрахунків, а також висновки занести в таблицю за формою:

Каталізатор	Об'єм розчину, краплі	Час перебігу реакції $\tau$ , с	Умовна швидкість $v_i = 1000 / \tau_i$	Спостереження
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2			
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	4			
$\text{FeCl}_3$	2			
$\text{FeCl}_3$	4			

- Відзначити колір розчинів на початку реакції і після її завершення.
- Обчислити умовну швидкість реакції за формулою:

$$v_i = 1000 / \tau_i$$

де  $\tau$  – тривалість перебігу реакції.

### № 2.

- Результати вимірювань, розрахунків і спостереження записати в таблицю за формою:

Число крапель каталізатора	Час перебігу реакції $\tau$ , с	Умовна швидкість $v_i = 100 / \tau_i$	Спостереження
0			
1			
2			

- Навести рівняння хімічних реакцій, що пояснюють появу і зникнення криваво-червоного забарвлення розчинів.
- Розрахувати умовну швидкість реакції за формулою:

$$v_i = 100 / \tau_i$$

де  $\tau$  – час перебігу реакції.

### № 3.

- Результаты измерений, расчетов и выводы занесите в таблицу.

Присутність каталізатора	Час перебігу реакції $\tau$ , с	Умовна швидкість реакції $v_i = 1000 / \tau_i$	Спостереження
відсутній			
MnCl <sub>2</sub> або MnSO <sub>4</sub>			

- Зазначити колір розчинів на початку реакції і після її завершення.
- Обчислити умовну швидкість реакції за формулою:

$$v_i = 1000 / \tau_i$$

де  $\tau$  – час перебігу реакції.

### № 4 – 7.

Рівняння хімічних реакцій	Спостереження

### Загальні висновки

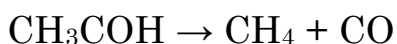
1. Яка ефективність дії різних каталізаторів на розкладання гідроген пероксиду, на відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  в присутності йонів  $\text{Cu}^{2+}$ ?
2. Як впливає концентрація каталізатора на швидкість досліджених реакцій?
3. Зробіть висновок щодо механізму та ефективності дії йонів двовалентного Мангану в автокаталітичних реакціях.
4. До якого типу каталітичних процесів відносяться досліджувані хімічні реакції.

### Контрольні питання

1. Які види каталізу існують?
2. Що називається гомогенним каталізом?
3. У чому полягає роль каталізатора в гетерогенному каталізі?
4. У чому сутність вибіркості каталізаторів?
5. У чому особливість автокаталізу? Механізм автокаталізу.
6. Коливальні реакції. Механізм.
6. Які речовини називають інгібіторами? В чому полягає дія інгібіторів хімічних процесів?

### Задачі

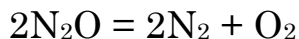
1. Некаталітичне розкладання ацетальдегіду при 800 К, яке відбувається за рівнянням  $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$ , має енергію активації  $E_{a,1} = 190,4$  кДж/моль. Застосування йоду як каталізатора зменшує енергію активації до значення  $E_{a,2} = 136,0$  кДж/моль. Визначити температуру, при якій швидкість некаталітичної реакції стане дорівнювати швидкості каталітичної реакції при температурі  $T = 800$  К, якщо припустити, що передекспоненціальні множники каталітичної і некаталітичної реакцій рівні.
2. Реакція розкладання ацетальдегіду в газовій фазі:



має енергію активації 190 кДж/моль. При температурі 627 °С під дією парів йоду як каталізатора константа швидкості збільшується в 10 000 разів. Обчислити енергію активації каталітичної реакції, припускаючи, що передекспоненціальні множники каталітичної і некаталітичної реакцій рівні.

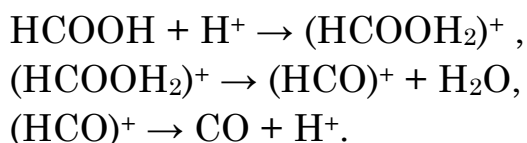
3. Енергія активації реакції  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$  дорівнює  $E_a = 280$  кДж/моль. При застосуванні каталізатора ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) енергія активації зменшується до 92 кДж / моль. Визначити, у скільки разів збільшуються константи швидкості некаталітичної і каталітичної реакцій при підвищенні температури від 450 °С до 500 °С.

4. Швидкість реакції термічного розпаду нітроген(I) оксиду



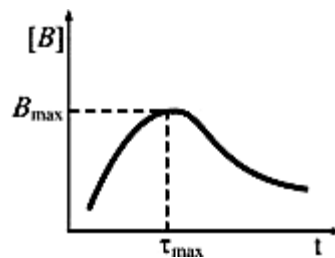
різко зростає в присутності газоподібного бром, який є каталізатором. Порядок реакції по  $\text{N}_2\text{O}$  дорівнює одиниці. Встановлено, що при збільшенні концентрації бром у 2,2 рази швидкість реакції зростає в 1,48 рази. Визначити порядок реакції за бромом і написати кінетичне рівняння реакції.

5. Припускають, що реакція розкладання формиатної кислоти (реакція ендотермічна)  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  у водному розчині в присутності йонів Гідрогену відбувається за наступним механізмом:



Зобразіть (якісно) діаграму зміни потенційної енергії в ході даної каталітичної реакції.

5. Для послідовної реакції  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  були виміряні значення  $B_{\text{max}}$  і  $t_{\text{max}}$  при температурах 500 К і 510 К. Виявилось, що  $B_{\text{max}}$  при цих температурах однакові, а  $t_{\text{max}}(500 \text{ К}) = 2 t_{\text{max}}(510 \text{ К})$ . Обчислити енергії активації реакцій?



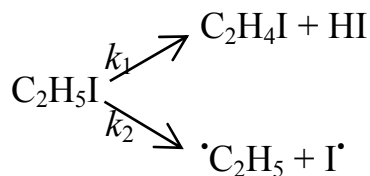
7. У газовій фазі відбувається мономолекулярна оборотня реакція  $A \rightleftharpoons B$ . Тепловий ефект реакції  $\Delta H = +11,3$  ккал/моль. Вимірювання тиску речовини А при різних температурах залежно від часу дали наступні результати:

	T = 350 °C				T = 450 °C	
t, мин	0	10	200	300	0	10
P <sub>A</sub> , мм рт. ст.	100	83,4	35	35	100	37,4

Знайти енергії активації прямої та зворотної реакцій.

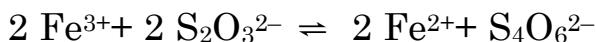
8. При досить низьких тисках піроліз йодистого етилу може йти двома паралельними шляхами:





Розрахувати енергії активації для сумарного процесу при 750 К, враховуючи, що при цій температурі  $k_1/k_2 = 2,5$ , а енергії активації реакцій дорівнюють:  $E_1 = 52,8$  ккал/моль,  $E_2 = 50,0$  ккал/моль.

9. Реакція відновлення тривалентного Феруму тіосульфат-іоном



при певних концентраціях реагентів має порядок 1,5 по  $\text{Fe}^{3+}$  і 0,5 – по тіосульфату. Залежність часу напівперетворення від температури наведена в таблиці. Початкові концентрації  $\text{Fe(III)}$  і тіосульфату однакові і становлять  $7 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Визначити енергію активації і передекспоненціальний множник.

$T, \text{K}$	$t_{1/2}, \text{c}$
293	285
303	95

10. Константи швидкості гідролізу йодоетану в лужному середовищі в температурному інтервалі  $20 \div 80^\circ\text{C}$  мають наступні значення:

Температура, $^\circ\text{C}$	20	40	60	80
$k \cdot 10^3, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	0,100	1,42	8,13	50,1

Визначте енергію активації і передекспоненціальний множник цієї реакції графічним методом.

11. При вивченні кінетики реакції гідролізу сахарози отримали наступні дані:

Температура, $^\circ\text{C}$	25	40	50	55
$k_{\text{ср}}, \text{с}^{-1}$	0,161	1,223	4,467	8,183

Визначити графічно енергію активації реакції і обчислити температурний коефіцієнт швидкості реакції в інтервалі температур  $40\text{-}55^\circ\text{C}$ .

12. Для реакції інверсії тростинного цукру отримані наступні значення констант швидкостей:

Температура, $^\circ\text{C}$	25	40	50	55
$k \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	9,67	73,4	268	491

Визначити графічно енергію активації реакції і обчислити температурний коефіцієнт швидкості реакції в інтервалі температур 40-55 °С.

13. Для реакції першого порядку  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  константа швидкості при різних температурах має наступні значення:

Температура, К	273	298	308	318	328	338
$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	0,078 7	3,46	13,5	49,8	150	487

Знайти енергію активації і передекспоненційний множник.

## ДОДАТОК

### Одиниці виміру фізичних величин

Фізична величина – це добуток чисельного значення (числа) і одиниці виміру. У системі СІ (офіційна назва: *Le Système International d'Unités*) визначено сім основних одиниць виміру і дві додаткові (табл. 9). Усі інші фізичні величини виводяться з основних за допомогою множення або ділення відповідно до фізичних законів (формул). Наприклад, лінійна швидкість руху визначається рівнянням  $v = dl/dt$ . Вона має розмірність (довжина/час) і одиницю виміру м/с (похідну від основних одиниць СІ). Деякі з похідних одиниць мають власні назви та позначення (табл. 9).

Для зручного оперування великими або малими чисельними значеннями в системі СІ застосовуються стандартні десяткові приставки, що визначають кратні і частинні десяткові похідні (табл. 10). Наприклад, 1 нанометр (позначається 1 нм) означає  $10^{-9}$  частку метра, тобто  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ; 1 мілліпаскаль (1 мПа) означає  $10^{-3}$  частку паскаля.

Основна одиниця маси "кілограм" вже має приставку кіло-. У цьому випадку будь-які інші десяткові похідні утворюються від десяткової похідної "грам". Наприклад, 1 міліграм, 1 мг, означає  $10^{-3}$  г або  $10^{-6}$  кг. (Грам є основною одиницею маси в СГС і десятковою дольною одиницею СІ).

Якщо над одиницею виміру з десятковою приставкою проводиться математична дія, наприклад піднесення до степеня, то дія відноситься до всього позначення одиниці виміру: наприклад,  $1 \text{ дм}^3$  означає  $1 (\text{дм})^3$ , але не один д  $(\text{м})^3$ .

Таблиця 9

Деякі одиниці міжнародної системи (СІ)

Величина	Одиниця	
	Назва	Позначення
<b>Основні одиниці:</b>		
Довжина	метр	м
Маса	кілограм	кг
Час	секунда	с
Сила електричного струму	ампер	А
Температура	кельвін	К
Кількість речовини	моль	моль

<b>Похідні одиниці:</b>		
Об'єм		кубічний метр
Густина		кілограм <i>на</i> кубічний метр
Сила, вага		ньютон
Тиск		паскаль
Енергія, робота, кількість теплоти		джоуль
Потужність		ват
Кількість електрики		кулон
Електрична напруга:		вольт
	електричний потенціал,	
	електрорушійна сила.	

Таблиця 10

Деякі десяткові приставки до одиниць СІ

Множник	Приставка	Позначення	Множник	Приставка	Позначення
$10^{-1}$	деци-	д	10	дека-	да
$10^{-2}$	санті-	с	$10^2$	гекто-	г
$10^{-3}$	мілі-	м	$10^3$	кіло-	к
$10^{-6}$	мікро-	мк	$10^6$	мега-	М
$10^{-9}$	нано-	н	$10^9$	гіга-	Г
$10^{-12}$	піко-	п	$10^{12}$	тера-	Т

Згідно з граматичними правилами СІ, позначення десяткової приставки та позначення вихідної одиниці пишуться разом і не супроводжуються точкою – як вказівкою на скорочення назви, проте знак пунктуації потрібно ставити, якщо цього вимагають граматичні правила тексту, в якому зустрічається позначення. Наприклад, якщо позначення сантиметра, см, стоїть у кінці речення, то точка має стояти.

Добуток двох різних одиниць може бути записаний трьома наступними способами (на прикладі в'язкості): Па × с, Па • с, Па с (з пропуском між множниками). Відношення двох одиниць може бути записано або через дріб (наприклад, Н/м), або як добуток трьома способами:  $\text{Н} \times \text{м}^{-1}$ ,  $\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$  і  $\text{Н м}^{-1}$ . Відношення трьох і більше одиниць виміру записується відповідно до звичайних правил математики (не допускається застосування триповерхових дробів, знаменник має бути чітко визначеним, при необхідності із застосуванням дужок).

Система СІ є рекомендованою і найбільш зручною системою одиниць у теоретичних обчисленнях і в комунікаціях (передачі

інформації) у галузі точних наук. Однак у багатьох приватних випадках зручним виявляється використання інших одиниць виміру. Наприклад, при експериментальних дослідженнях з використанням високих тисків зручно застосовувати одиницю виміру "бар", а при використанні вакууму – "міліметр ртутного стовпчика" (аналогічно тому, як при обчисленні віку людини використовуються роки, а не секунди або гігасекунди; або століття – в соціальній історії). За визначеннями СІ, деякі з таких одиниць не тільки допускаються для "тимчасового" застосування і їй застосовуються фактично (табл. 11). Велика кількість одиниць з минулої практики не рекомендована до застосування і, дійсно, майже не застосовуються в сучасних вимірюваннях, проте їх корисно знати, оскільки багато джерел інформації (енциклопедії, довідники, інші публікації) використовують їх. Наприклад, у більшості довідкових видань з фізичної хімії в'язкість рідин вказується не в одиницях СІ Па•с, а в сантіпуазах. Найважливіші з таких одиниць перераховані в табл. 12.

Таблиця 11

Одиниці виміру, які не входять до системи СІ,  
але використовуються поряд з ними

Величина	Назва	Позначення	Перехід у СІ
час	хвилина	хв	60 с
	година	год	3600 с
	доба	доба	86400 с
тиск	бар	бар	$10^5$ Па
довжина	ангстрем	Å	$10^{-10}$ м або 0,1 нм
маса	атомна одиниця маси	а.о.м.	$1.66054 \cdot 10^{-27}$ кг
	дальтон	Da	$1.66054 \cdot 10^{-27}$ кг
	тонна	т	$10^3$ кг
об'єм	літр	л	$10^{-3}$ м <sup>3</sup> , 1 дм <sup>3</sup>
	мілілітр	мл	$10^{-6}$ м <sup>3</sup> , 1 см <sup>3</sup>
температура	градуси Цельсія	°С	( $T - 273.15$ ) К
кут плоский	градус	°	( $\pi/180$ ) рад
	хвилина	'	( $\pi/10800$ ) рад
	секунда	"	( $\pi/648000$ ) рад
енергія	електрон-вольт	еВ	$1.60219 \cdot 10^{-19}$ Дж

Деякі одиниці виміру,  
що застосовуються у фізичній хімії з минулої практики  
і не входять до СІ

Величина	Назва	Позначення	Перехід у СІ
Сила	діна	дін	$10^{-5}$ Н
Енергія, робота, кількість теплоти	ерг	ерг	$10^{-7}$ Дж
	калорія	кал	4.1868 Дж
В'язкість	пуаз	Пз	0.1 Па·с
	сантіпуаз	сПз	$10^{-3}$ Па·с, 1 мПа·с
Довжина	мікрон	мк	$10^{-6}$ м, 1 мкм
Тиск	атмосфера фізич.	атм	101325 Па
	міліметр ртутного стовпчика	мм рт. ст.	133.322 Па
	торр	торр	133.322 Па
Дипольний момент	дебай	Д	$3.33564 \cdot 10^{-30}$ Кл·м

Співвідношення між деякими одиницями виміру

- $1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ см}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3$
- $1 \text{ атм} = 760 \text{ торр} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$
- $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н/м} = 10^{-7} \text{ ерг}$
- $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж} = 10^{-3} \text{ ккал} = 4,184 \cdot 10^{-3} \text{ кДж} = 4,184 \cdot 10^{-6} \text{ МДж}$
- $100 \text{ пм} = 1,00 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$
- $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м} = 0,01 \text{ \AA}$

Одиниця	Еквівалент		
	Па	мм рт. ст.	атм
1 Па	1	$0,75 \cdot 10^{-2}$	$0,987 \cdot 10^{-5}$
1 мм рт. ст.	133,322	1	$1,3158 \cdot 10^{-3}$
1 атмосфера	$1,013 \cdot 10^5$	760,000	1

### Основний математичний апарат фізичної хімії

**Поняття функції.** Всі явища, які спостерігаються в навколишньому світі, сприймаються нами як зміна одних величин, що беруть участь в цьому явищі, в результаті зміни інших. Тому величини, якими ми оперуємо під час дослідження природних явищ і процесів, можна розділити на постійні та змінні. Постійною величиною називають таку, яка зберігає одне і те ж чисельне значення. Відповідно змінна величина може приймати різні чисельні значення.

Кількісна оцінка будь-якого явища характеризує *взаємну змінність* тих величин, що знаходяться між собою в певному зв'язку, який називають *функціональною залежністю* або законом.

Встановлення функціональної залежності, за якою одна із змінних величин залежить від іншої, і є головне завдання окремих галузей науки. Так, наприклад, між кінетичною енергією поступального руху молекул і температурою газу існує функціональна залежність, яка виражається формулою

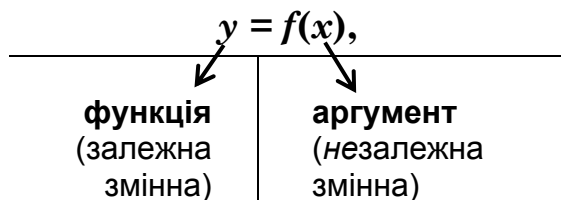
$$E = 3/2kT,$$

оскільки енергія поступального руху молекул газу пропорційна його абсолютній температурі.

Якщо кожному значенню  $x$  відповідає певне значення величини  $y$ , то величину  $x$  називають незалежною змінною або *аргументом*. Згідно з цим визначенням значення  $y$  змінюються залежно від тих значень, яких набуває  $x$  (аргумент), тому  $y$  називають також залежною змінною. Зазвичай фундаментальну залежність скорочено позначають так:

$$y = f(x),$$

де змінна величина  $y$  називається *функцією* другої змінної величини  $x$ .



*Приклад 1.* Тиск газу ( $p$ ) при сталій температурі є функцією його об'єму ( $V$ ) (закон Бойля-Маріотта):  $p = c/V$ , де  $c$  – стала, або  $p = f(1/V)$ .

*Приклад 2.* Підвищення температури кипіння розчину пропорційно концентрації розчиненої речовини, тобто  $\Delta T_{\text{кип}} = K \cdot b(X)$ , де  $K$  – стала,  $b$  – моляльна концентрація речовини  $X$ . Таким чином,  $\Delta T_{\text{кип}} = f(b)$ .

Іноколи величина  $y$  може змінюватись залежно від двох або декількох незалежних змінних. Наприклад, швидкість хімічної реакції, яка залежить від концентрації реагентів і виражається законом дії мас:  $v = k \cdot C^n$  (де  $n$  – порядок реакції і/або стехіометричний коефіцієнт). У свою чергу  $k$  змінюється залежно від

виду й кількості каталізатора, температури і природи реагентів, тобто

$$k = f(T, C, \text{каталізатор тощо}).$$

*Функція може бути задана різними способами: таблицею, формулою і графіком.*

### **Правила складання таблиць**

При табличному заданні функції задається ряд значень незалежної змінної і відповідні їм значення функції (які зазвичай визначають експериментально).

Значення аргументу (у відповідних функціях) в таблиці розташовують у порядку зростання або зменшення.

Вгорі кожної колонки таблиці обов'язково вказують назву вимірюваної величини та її одиницю виміру. Припустимо, що в таблицю потрібно занести *число*  $x = a \cdot 10^{-n}$ . Тоді в строчках обмежуються лише проставленням значущої *цифры*  $a$ , а зверху колонки записують позначення  $x = 10^n$  – знак показника степені змінюється на протилежний. Наприклад, якщо молярна концентрація розчиненої речовини в розчині дорівнює  $C = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, то в строку таблиці записують значуще число 2,5, а зверху стовпчика –  $C \cdot 10^3$  (тобто  $C \cdot 10^3 = 2,5$  і  $C = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Таким же чином поступають при позначенні величин на осях координат графіків.

### **Графічні методи у фізичній хімії**

Графічний метод полягає в зображенні функцій на координатній площині. Зазвичай використовують прямокутну систему координат, в якій на осі абсцис відкладають значення незалежної змінної ( $x$ ), а на осі ординат – значення функції ( $y$ ). Нанесені точки з'єднують плавною кривою, отримуючи *графік функції*.

Графічний спосіб є наочним, а в ряді випадків єдиним способом задання функції. Якщо змінні  $y$  та  $x$  *прямо пропорційні* (рис. 30), то функціональна залежність між ними виражається рівнянням  $y = k \cdot x$ , де  $k$  – стала величина (коефіцієнт пропорційності). Графік прямої пропорційності є прямою лінією, що



проходить через початок координат і утворює з віссю  $X$  кут  $\alpha$ , тангенс якого дорівнює  $k$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = k.$$

Якщо змінні  $y$  й  $x$  пов'язані рівнянням 1-го порядку:

$$y = b + kx$$

де принаймі одне з чисел  $b$  або  $k$  не дорівнює нулю, то графіком цієї функціональної залежності теж є пряма лінія. Тільки якщо  $b = 0$ , вона проходить через початок координат.

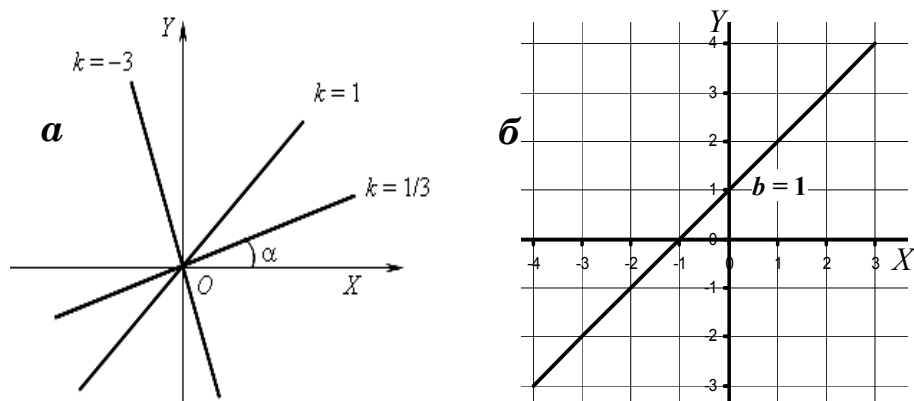


Рис.30. Графіки функцій: а)  $y = k \cdot x$ ; б)  $y = b + kx$ .

Якщо змінні  $y$  й  $x$  оберненопропорційні, то функціональна залежність між ними виражається рівнянням:

$$y = k/x,$$

де  $k$  – стала величина. Графік *оберненої* пропорційності – гіпербола – крива другого порядку, яка має дві гілки.

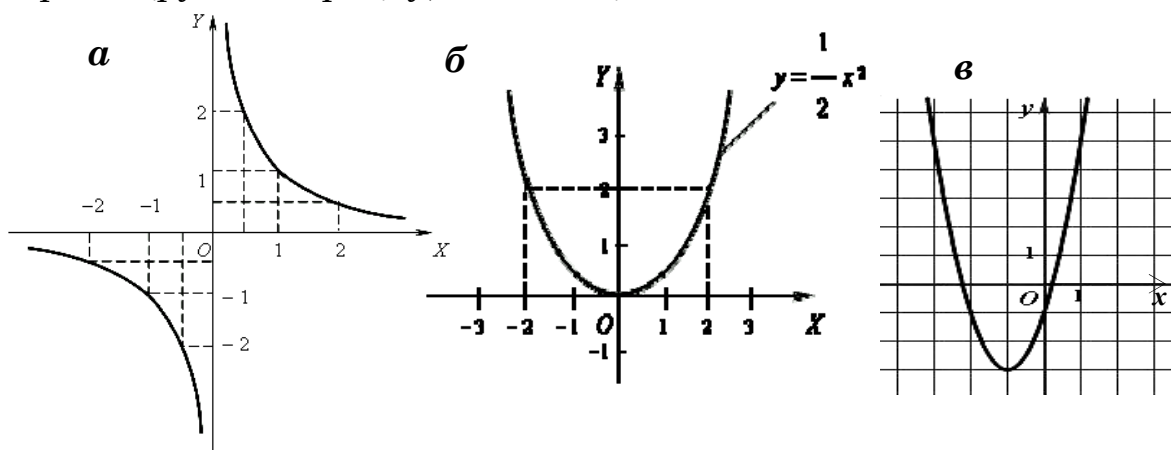


Рис. 31. Графіки функцій: а)  $y = k/x$ ; б)  $y = ax^2$ ; в)  $y = ax^2 + bx + c$ .

*Квадратична функція* – це функція  $y = ax^2 + bx + c$ , де  $a, b, c$  – сталі,  $a \neq 0$ . У найпростішому випадку:  $b = c = 0$  й  $y = ax^2$ . Графік цієї функції квадратна парабола – крива, що

проходить через початок координат. Кожна парабола має вісь симетрії ОУ, яка називається віссю параболі. Точка О перетину параболі з її віссю є вершиною параболі.

Графік функції  $y = ax^2 + bx + c$  теж є квадратною параболою того ж вигляду, що й  $y = ax^2$ , проте її вершина лежить не на початку координат, а в точці з координатами:

$$-\frac{b}{2a}, \quad c - \frac{b^2}{4a}.$$

Форма і розміщення квадратної параболі у системі координат повністю залежить від двох параметрів: коефіцієнта  $a$  при  $x^2$  й дискримінанти  $D = b^2 - 4ac$ . Ці характеристики дає аналіз коренів квадратного рівняння.

### ***Правила побудови графіків***

*Вибір паперу.* Графіки будують тільки на папері, який має координатну сітку. Це може бути звичайна міліметровка з лінійним масштабом на осях або логарифмічний папір. Логарифмічний папір використовують не часто, тому відзначимо, що він буває двох типів. У паперу першого типу на одній осі масштаб лінійний, а на інший – логарифмічний. Папір другого типу має логарифмічний масштаб на обох осях.

*Розподіл осей.* Графіки будують здебільшого в прямокутній системі координат, де на горизонтальній осі (осі абсцис) відкладають аргумент, незалежну фізичну величину, а на вертикальній осі (осі ординат) – функцію, залежну фізичну величину.

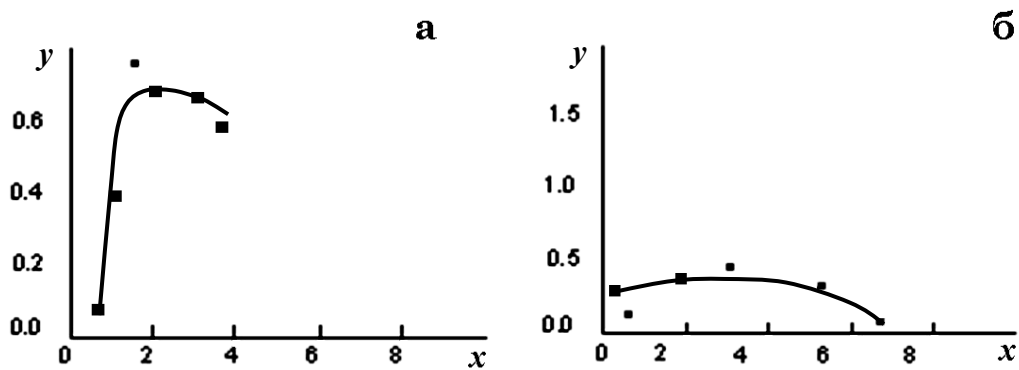
*Вибір масштабів.* Зазвичай графік будують на за табличними експериментальними даними, звідки легко встановити інтервали, в яких змінюються аргумент і функція. Їх найменше та найбільше значення задають значення масштабів, що відкладаються уздовж осей. Не обов'язково прагнути помістити на осях точку (0,0), яка слугує початком відліку на математичних графіках.

Для експериментальних графіків масштаби на обох осях вибирають незалежно один від одного і зазвичай співвідносять з похибкою вимірювання аргументу і функції: бажано, щоб ціна найменшого розподілу кожної шкали приблизно дорівнювала відповідній похибці.

Масштабна шкала має легко читатися – для цього необхідно вибрати зручну для сприйняття ціну поділки шкали: одній клітинці має відповідати кратне 10 кількість одиниць тієї фізичної величини, яка відкладається:  $10n$ ,  $2 \cdot 10n$  або  $5 \cdot 10n$ , де  $n$  – будь-яке ціле число, позитивне або негативне. Наприклад, числа 2; 0,5; 100; 0,02 – підходять, а числа 3; 7; 0,15 – не підходять для цієї мети.

При необхідності масштаб на одній і тій же осі для позитивних і негативних значень величини, яка відкладається, може бути вибраний різним, але тільки в тому випадку, якщо ці значення відрізняються не менше, ніж на порядок, тобто в 10 разів і більше.

Співвідношення в масштабах на координатних осях слід вибирати так, щоб крива не була занадто крутою (рис. 32 а), або дуже пологою (рис. 32 б) – тобто занадто стислою по одній осі або розтягнутою за іншою.



**Рис. 32. Невдалий вибір масштабу:** а) надмірна точність;  
б) занадто зменшена точність.

За умови невдало вибраного масштабу зображені на графіку залежності є менш наочними, зменшується точність відліку за кресленням (невелика помилка у значенні однієї з величин може привести до великої похибки в іншій), відповідно зменшиться і точність різних обчислень.

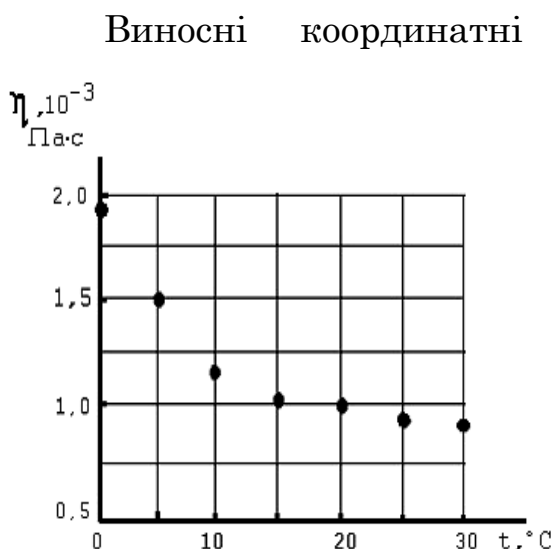
*Нанесення шкал.* Стрілки, що задають позитивний напрямок, на координатних осях зазвичай не вказують: позитивним є напрям осей знизу-вгору і зліва - направо. Осі підписують: вісь абсцис – справа внизу, вісь ординат – зліва вгорі. Проти кожної осі вказують назву або символ величини, яка відкладається на осі, а через кому – одиниці її виміру у системі СІ. Числовий масштаб вибирають у вигляді рівновіддалених за значенням «круглих чисел», наприклад:

2; 4; 6; 8 ... або 1,82; 1,84; 1,86 ... Десятковий множник масштабу відноситься до одиниць виміру, тому, наприклад, замість 1000; 2000; 3000 ... потрібно записати 1; 2; 3 ... із загальним множником  $10^3$ , зазначеним перед одиницею виміру.

Масштабні риси проставляють на осях на однаковій відстані одна від одної так, щоб вони виходили на поле графіка. На осі абсцис цифри числового масштабу пишуть під рисками, а на осі ординат – зліва від рисок.

*Нанесення точок.* Експериментальні точки акуратно наносять на поле графіка олівцем так, щоб вони були чітко помітні. Якщо на одному графіку в одних осях будують представлені різні залежності, отримані, наприклад, при змінених умовах експерименту або на різних етапах роботи, то точки таких залежностей мають відрізнятися одна від одної. Їх слід відзначати різними значками (квадратами, кружками, хрестиками тощо) або наносити олівцями різного кольору.

Розрахункові точки, отримані шляхом обчислень, розміщують на полі графіка рівномірно (рис. 33). На відміну від експериментальних, вони мають злитися з теоретичною кривою після її побудови. Розрахункові точки, як і експериментальні, наносять олівцем – при помилці невірно поставлену точку можна стерти.



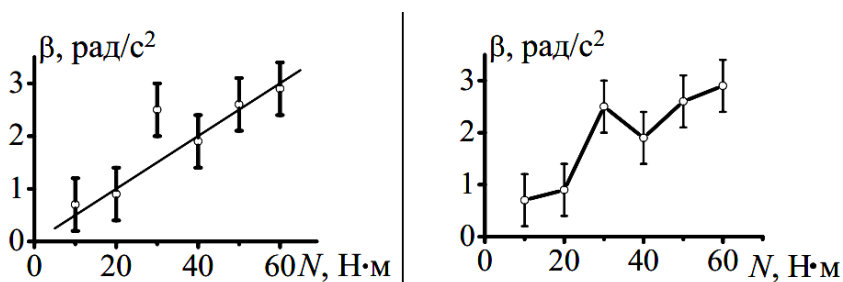
Виносні координатні лінії при нанесенні точок не використовують, оскільки існує сітка міліметрівки – зайві лінії засмічують графік, роблять його незручним для сприйняття і роботи з ним.

**Рис. 33.** Побудова точок на графіку залежності коефіцієнта динамічної в'язкості води від температури.

*Проведення кривих.* Експериментальні точки за допомогою олівця з'єднують плавною кривою, щоб вони в середньому були однаково розташовані по обидві сторони від проведеної кривої

(рис. 34). Якщо відомий математичний опис спостережуваної залежності, то теоретична крива проводиться аналогічно. Не потрібно проводити криву через кожну експериментальну точку, тому що крива є тільки інтерпретацією результатів експериментальних вимірювань.

Поєднання всіх експериментальних точок на графіку призведе до побудови ламаної лінії. Проте, вона не має нічого спільного з істинною фізичною залежністю – форма отриманої лінії не буде відтворюватися при повторних серіях вимірювань.



**Рис. 34.** Побудова кривої залежності кутового прискорення від моменту діючих на тіло сил: а) правильно; б) неправильно.

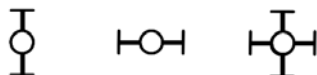
Правильно побудована крива має заповнювати все поле графіка, що буде свідченням правильного вибору масштабів на кожній з осей. Якщо ж значна частина поля виявляється незаповненою, то необхідно заново вибрати масштаби і перебудувати залежність.

*Відображення похибок вимірювань на графіку.* Оскільки вимірювання проводиться приладами, і це або безпосередні показання приладу, або результат обробки цих показань, то в обох випадках отриманий результат вимірювання неідеальний і містить похибки.

Щоб вказати значення похибки на графіку, використовують два основних способи. Перший полягає у виборі ціни поділки масштабної шкали графіка, яка має дорівнювати похибці величини, яка відкладається на даній осі. У такому випадку точність вимірів не вимагає додаткових пояснень.

Якщо досягти відповідності між похибкою і ціною поділки не вдається, то використовують другий спосіб (рис. 34), який полягає в

прямому відображенні похибок на полі графіка. Похибки вимірних величин вказуються на графіку у вигляді відрізків (їх довжина відповідає довірчому інтервалу), побудованих навколо експериментальної точки паралельно відповідній осі:

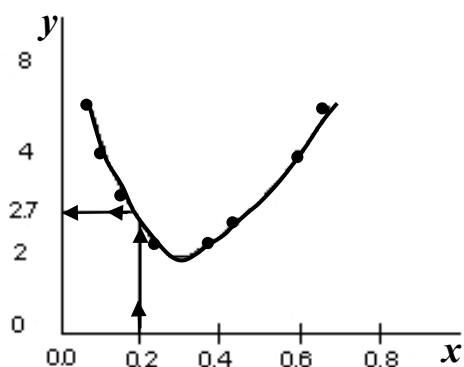


У вибраному масштабі довжина кожного відрізка має дорівнювати подвоєній похибці величини, що відкладається на паралельній осі, а центр відрізка – припадати на експериментальну точку. Навколо точки утворюються немов би "вуса", що задають область можливих значень вимірюваної величини. Похибки стають зримими, хоча "вуса" можуть засмітити поле графіка. Відзначимо, що зазначений спосіб найчастіше застосовують тоді, коли похибки від одного вимірювання до іншого змінюються.

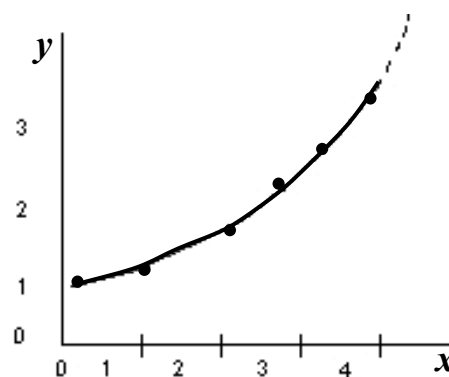
*Завершення роботи.* Графік нумерують, йому дають назву, яка коротко відображає зміст побудованої залежності. Всі графічні символи, використані при побудові, пояснюють у підпису до графіку, який розташовують під графіком або на тій частини поля, що не зайнята кривою.

### ***Графічне знаходження значень функції і аргумента, які безпосередньо не визначались***

*Графічна інтерполяція* здійснюється (з урахуванням масштабу) безпосереднім відліком за графіком значення  $y$  при заданому значенні  $x$  (або  $x$  при даному  $y$ ) в тих межах, в яких проведені вимірювання (рис. 35).



**Рис. 35. Графічна інтерполяція**



**Рис. 36. Графічна екстраполяція**

Якщо ж значення аргумента знаходиться за межами вивченого інтервалу, визначення функції проводять шляхом *графічної екстраполяції* – продовження кривої за межі інтервалу (рис. 36). При виконанні графічної екстраполяції припускають, що усередині досліджуваного інтервалу і за його межами спостерігається одна й та ж сама функціональна залежність. Порівняно точна екстраполяція може дати надійні результати лише при плавному ході кривої і невеликій її кривизні. Строго кажучи, графічна екстраполяція можлива тільки в двох випадках: 1) якщо залежність лінійна; 2) якщо вид цієї залежності теоретично обґрунтований або для досліджуваної залежності отримано аналітичний вираз.

Для *графічного диференціювання* (рис. 37) потрібно провести в певній точці дотичну до кривої, врахувати, що

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \alpha \quad (1)$$

і визначити тангенс кута нахилу  $\alpha$ , утвореного дотичною з позитивним напрямом осі  $x$ . При обчисленні похідна визначається як відношення відповідних катетів (рис. 5)

$$\frac{dy}{dx} = \frac{AB}{CB} \quad (2)$$

Довжина кожного з катетів має бути виражена в одиницях масштабу.

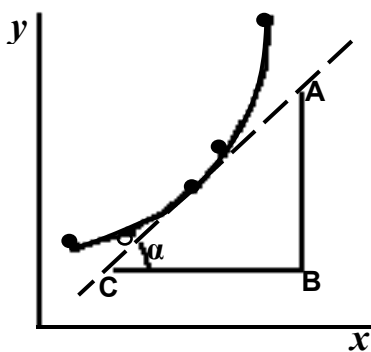


Рис.37. Графічне диференціювання

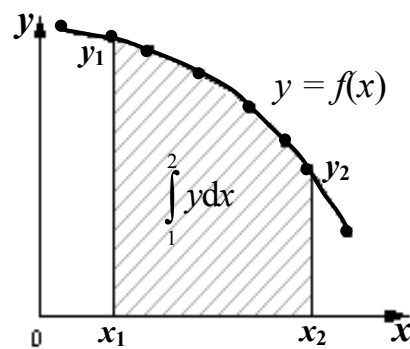


Рис. 38. Графічне інтегрування

*Графічне інтегрування* – визначення площі під кривою, обмеженої двома ординатами, наприклад, ординатами  $x_1$  і  $x_2$  (рис. 38).

## Графічні методи математичної обробки результатів експеримента

Графічні методи широко використовуються в фізичній хімії при математичній обробці експериментальних даних. Найбільш простий і розповсюджений спосіб полягає в перетворенні рівняння до лінійного вигляду

$$y = a + b \cdot x.$$

Фізико-хімічні закономірності часто виражаються залежністю  $y = a \cdot x^b$  (де  $a$  і  $b$  – сталі), яка перетворюється до лінійного вигляду методом логарифмування:

$$\lg y = \lg a + b \cdot \lg x.$$

Якщо побудувати графік у координатах  $\lg y - \lg x$ , то відрізок, що відсікається на осі ординат, дає величину  $\lg a$ , а тангенс кута нахилу прямої з позитивним напрямом осі абсцис – величину  $b$  (рис. 39).

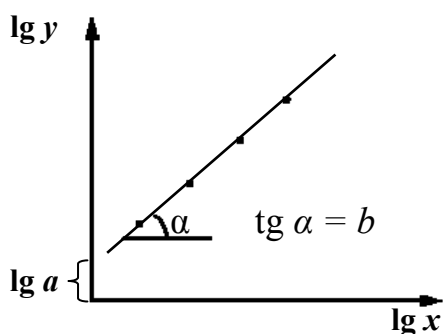


Рис. 39. Графік функції  $y = ax^b$  у логарифмічних координатах

Експоненціальна залежність також лінеаризується шляхом логарифмування. Наприклад, рівняння Арреніуса, що описує залежність константи швидкості хімічної реакції  $k$  від температури  $T$

$$k = A \cdot \exp(-E/RT),$$

(де  $A$  – передекспоненційний множник,  $E$  – енергія активації,  $R$  – універсальна газова стала), після логарифмування має вигляд:

$$\ln k = \ln A - E/R \cdot (1/T).$$

Ця аналітична залежність в координатах  $\ln k - 1/T$  представляє рівняння прямої лінії. При цьому відрізок, що відсікається на осі ординат, дорівнює  $\ln A$ , а  $\text{tg } \alpha = -E_a/R$ , де  $\alpha > 90^\circ$ .



## Деякі алгебраїчні вирази, логарифмування, диференціювання та інтегрування

### 1. Квадратне рівняння:

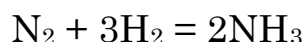
$$ax^2 + bx + c = 0$$

де  $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$  – корені квадратного рівняння,

вираз  $D = b^2 - 4ac$  називають дискримінантом. Для знаходження коренів квадратного рівняння можливі 3 випадки:

- якщо  $b^2 - 4ac > 0$ , то корені рівняння дійсні й відрізняються між собою;
- якщо  $b^2 - 4ac = 0$ , то корені рівняння дійсні й рівні між собою;
- якщо  $b^2 - 4ac < 0$ , то корені уявні.

Наприклад, константа рівноваги реакції синтезу амоніаку з простих речовин



виражається формулою:

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{\left(\frac{2x}{4-2x} P\right)^2}{\frac{1-x}{4-2x} P \cdot \left(\frac{3-3x}{4-2x} P\right)^3},$$

розв'язок якої дає квадратне рівняння. При  $P = 100$  атм і  $K = 5 \cdot 10^{-6}$  (за певної температури) дане рівняння відносно  $x$  має чотири дійсних кореня:

$$x_1 = -0.187, x_2 = 0.120, x_3 = 1.880, x_4 = 2.187,$$

з яких тільки один ( $x_2$ ) відповідає умові додатніх значень концентрацій.

Такий результат абсолютно типовий для розрахунків хімічних рівноваг: яким би складним не було рівняння щодо ступеня перетворення реагентів у продукти і скільки б коренів (в тому числі і позитивних) воно ні мало, завжди тільки один корінь буде володіти хімічним змістом, тобто приводити до позитивним рівноважним концентраціям всіх речовин.

## 2. Розкладання многочлена на множники

### 2.1. Розкладання шляхом винесення загального множника за дужки

При вирішенні рівнянь, в обчисленнях і ряді інших завдань інколи доречно замінити многочлен добутком кількох многочленів (серед них можуть бути і одночлени). Представлення многочлена у вигляді добутку двох або більше многочленів називають розкладанням многочлена на множники. Наприклад, для многочлена

$$15x^2y + 20y^2x.$$

кожний його член можна представити у вигляді добутку двох множників, один з яких дорівнює  $5xy$ :

$$15x^2y + 20y^2x = 5xy^3x + 5xy^4y.$$

Отриманий вираз на основі розподільної властивості множення можна представити у вигляді добутку двох множників:

$$5xy^3x + 5xy^4y = 5xy(3x + 4y).$$

Таким чином:

$$15x^2y + 20y^2x = 5xy(3x + 4y).$$

### 2.2. Розкладання способом групування членів многочлена.

Розкладемо на множники многочлен

$$ab - 2b + 3a - 6,$$

для чого згрупуємо його так, щоб доданки в кожній групі мали спільний множник і винесемо цей множник за дужки:

$$ab - 2b + 3a - 6 = (ab - 2b) + (3a - 6) = b(a - 2) + 3(a - 2).$$

Кожний доданок отриманого виразу має загальний множник  $(-2)$ , який можна винести за дужки:

$$b(a - 2) + 3(a - 2) = (b + 3)(a - 2).$$

У результаті вихідний многочлен розкладений на множники:

$$ab - 2b + 3a - 6 = (b + 3)(a - 2).$$

Розкладання многочлена  $ab - 2b + 3a - 6$  на множники можна виконати, якщо згрупувати цього члени іншим чином:

$$ab - 2b + 3a - 6 = (ab + 3a) + (-2b - 6) = a(b + 3) - 2(b + 3) = (a - 2)(b + 3).$$

## 3. Логарифмування

На практиці зазвичай використовують дві системи логарифмів – натуральні логарифми і десяткові логарифми. Десяткові логарифми мають основу 10, а натуральні - числом  $e$ . (Число  $e$  – це

іраціональне число, яке приблизно дорівнює 2,71828184). Їх прийнято позначати  $\log_{10}x$  й  $\log_e x$  або, відповідно,  $\lg x$  й  $\ln x$ .

*Визначення 1.* Нехай  $a$  і  $b$  – додатні дійсні числа ( $b \neq 1$ ). Показник ступеня  $p$ , до якого потрібно піднести число  $b$ , щоб отримати число  $a$ , називається логарифмом числа  $a$  по основі  $b$ .

Символ  $\log_b a = p$  означає, що  $b^p = a$ .

*Визначення 2.* Десятковим логарифмом числа  $b$  називається показник ступеня  $n$ , до якого потрібно піднести число 10 (основа десяткового логарифма), щоб отримати число  $b$ .

Символ  $\log_{10} b = n$  означає, що  $10^n = b$ .

*Натуральний логарифм:*

$$\ln 10 \approx 2,3026.$$

$$\ln 1 \approx 0$$

$$\ln e \approx 1$$

$$\ln e^n \approx n.$$

Зворотня до логарифмування дія називається потенціюванням (або антилогарифмуванням).

При логарифмуванні наближених чисел так само, як і при множенні, діленні, піднесенні до степеня і добуванні кореня, кількість значущих цифр у результаті має бути не більше, ніж в основі. За основу приймається число, яке логарифмується (або потенціюється), з найменшою кількістю значущих цифр. Наприклад,  $\lg 15 = 1,2$ ;  $\lg 15,0 = 1,18$ ;  $\lg 15,00 = 1,176$ , хоча у всіх наведених випадках за таблицею маємо одне і те ж число 1,176.

Основа логарифма не дорівнює 1, тому що 1, піднесена до будь-якого степеня, є 1. Крім того, оскільки будь-яка степінь додатнього числа є додатнім числом, логарифм негативних чисел не визначений. Логарифм нуля також не визначений.

### **Основні властивості логарифмів**

$$\log_a a = 1; (a > 0);$$

$$\log_a(a^k) = k; (a > 0);$$

$$\log_a(X_1 X_2) = \log_a(X_1) + \log_a(X_2); (X_1 > 0; X_2 > 0);$$

$$\log_a(X_1/X_2) = \log_a(X_1) - \log_a(X_2); (X_1 > 0; X_2 > 0);$$

$$\log_a(b^c) = c \cdot \log_a(b); (b > 0);$$

$$\log_a(c) = \log_b(c)/\log_b(a); (b > 0; a > 0);$$

$$\log_a(c) = 1/\log_c(a); (c > 0; a > 0);$$

$$\ln(a) = \lg(a)/\lg(e) = \ln(10) \cdot \lg(a) = 2,3 \cdot \lg(a);$$

$$\lg(a) = \ln(a)/\ln(10) = \ln(a)/2,3 = \lg(e) \cdot \ln(a);$$

*Приклад 1.* Оскільки  $2^3 = 8$ , то  $\log_2 8 = 3$ .

*Приклад 2.* Оскільки  $8^{2/3} = 4$ , то  $\log_8 4 = 2/3$ .

*Приклад 3.* Оскільки  $10^{-2} = 0,01$ , то  $\log_{10} 0,01 = -2$ .

*Приклад 4.* Знайти  $b$ , якщо  $\log_b 9 = 2$ .

Розв'язок. Згідно з визначенням  $1, b^2 = 9$ , тому  $b = 3$ .  
(Примітка  $b = -3$  теж є розв'язком рівняння  $b^2 = 9$ , але основа має бути додатнім числом).

*Приклад 5.* Знайти  $x$ , якщо  $\log_{10} x = -1/2$ .

Розв'язок.  $x = 10^{-1/2} = 1/\sqrt{10}$

При логарифмуванні числа від'ємні характеристики прийнято писати у формі «9 – 10». У цій формі  $\lg 0,002 = 7,3010 - 10$ . Цей вираз можна записати також у вигляді  $\lg 0,002 = \bar{3},3010$ , де риска над 3 означає, що характеристика дорівнює  $-3$ , а десяткова частина  $+0,3010$ . Обидві рівності означають, що:

$$\lg 0,002 = 0,3010 - 3 = -2,6990.$$

*Приклад 6.* Знайти  $\lg 352$ .

Розв'язок.  $352 = 3,52 \cdot 10^2$ ;

$$\lg 352 = \lg 3,52 + \lg 10^2.$$

За таблицею  $\lg 3,52 = 0,5464$ , а згідно з визначенням  $\lg 10^2 = 2$ .

Таким чином,  $\lg 352 = 2 + 0,5464 = 2,5464$ .

*Приклад 7.* Знайти  $\lg 0,002$ .

Розв'язок.  $\lg 0,002 = \lg (2 \cdot 10^{-3}) = \lg 2 + \lg 10^{-3} =$   
 $= 0,3010 + (-3) = -2,6990.$

*Приклад 8.* Знайти рН розчину, якщо  $[H^+] = 0,000243$ .

рН розчину є від'ємним десятковим логарифмом  $[H^+]$ , де  $[H^+]$  – активність іонів Гідрогену (приблизно рівна концентрації іонів Гідрогену, вираженій у моль/л), тобто

$$pH = -\lg[H^+].$$

Розв'язок.  $pH = -\lg (0,000243) = -\lg (2,43 \cdot 10^{-4}) = - (0,386 - 4)$   
 $= 3,614$ . Для того, щоб знайти число за відомим логарифмом, можна використати аналогічний підхід.

**Приклад 9.** Знайти  $[H^+]$ , якщо  $pH = 2,602$ .

Розв'язок.  $-\lg [H^+] = 2,602$

$$\lg [H^+] = -2,602 = 0,398 - 3.$$

За таблицею знаходимо, що  $0,398 = \lg 2,5$ , тому

$$[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-3} = 0,0025.$$

**Приклад 10.** Знайти  $[H^+]$ , якщо  $E = 0,525$  В.

Для того, щоб знайти  $pH$ , за допомогою  $pH$  – метра вимірюють *електричну напругу*  $E$ , за якою розраховують величину  $pH$ , користуючись формулою

$$pH = E - 0,336/0,059.$$

Розв'язок.  $pH = 0,525 - 0,336/0,059 = 3,20$ .

$$-\lg[H^+] = 3,20,$$

$$\lg[H^+] = -3,20 = 0,80 - 4, [H^+] = 6,3 \cdot 10^{-4}.$$

**Приклад 11.** Знайти значення  $E$ , яке відповідає концентрації іонів Гідрогену  $2,3 \cdot 10^{-7}$ .

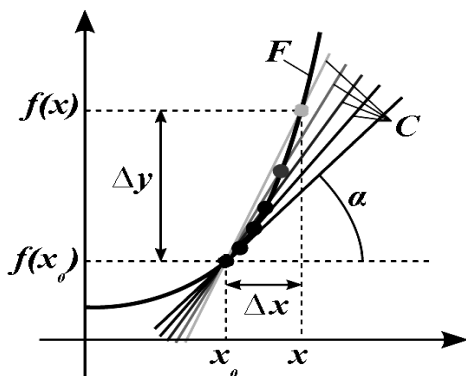
Розв'язок.  $pH = -\lg [H^+] = -\lg (2,3 \cdot 10^{-7}) = -(0,3617 - 7) =$   
 $= -(-6,6383) = 6,6383.$

$$E - 0,336/0,059 = 6,638;$$

$$E = 0,059 \cdot 6,638 + 0,336 = 0,728.$$

#### 4. Елементи диференціального числення

Вивчаючи хімічні явища, не завжди вдається безпосередньо знайти закони або формули, якими пов'язані між собою величини, що характеризують даний процес. Проте, їх часто можна виявити встановивши певну функціональну залежність між похідними невідомими характеристиками процесу. Такі рівняння називають



**Рис.43.** Визначення похідної функції.

диференціальними.

Питання про відповідність математичної моделі й реального явища вивчається на основі аналізу результатів дослідів та їх порівняння з результатами теоретичного розв'язку одержаного диференціального рівняння.

Основне поняття диференціального числення, що характеризує *швидкість*

зміни функції (в даній точці) називається похідною функції (в даній точці). Похідна функції (в даній точці) визначається як границя відношення приросту функції до приросту її аргумента при прагненні приросту аргумента до нуля, якщо така границя існує (рис. 40). Процес обчислення похідної називається диференціюванням.

Загальноприйняті позначення похідної функції  $y = f(x)$  в точці  $x_0$ :

$$f'(x_0) = f'_x(x_0) = Df(x_0) = \frac{df}{dx}(x_0) = \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_0}$$

Похідною функції  $y = f(x)$  в точці  $x_0$  називається границя, (якщо вона існує) відношення приросту функції у точці  $x_0$  до приросту аргументу  $\Delta x$ , якщо приріст аргументу прямує до нуля і позначається  $f'(x_0)$ :

$$f'(x_0) = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)}{\Delta x}$$

Похідні основних елементарних функцій:

$C' = 0, C - \text{стала}$	$(x)' = 1$	$(e^x)' = e^x$
$(x^a)' = ax^{a-1}, a \in R$	$(\sin x)' = \cos x$	$(\ln x)' = \frac{1}{x}$
$(\cos x)' = -\sin x$	$(\operatorname{tg} x)' = \frac{1}{\cos^2 x}$	$(a^x)' = a^x \ln a, a > 0, a \neq 1; a - \text{стала}$
$(\operatorname{ctg} x)' = -\frac{1}{\sin^2 x}$	$(\sqrt{x})' = \frac{1}{2\sqrt{x}}$	$(\log_a x)' = \frac{1}{x \ln a}, a > 0, a \neq 1; a - \text{стала}$

Знаходження невідомої функції шляхом розв'язку диференціальних рівнянь називають інтегруванням диференціального рівняння.

Формули для інтегрування:

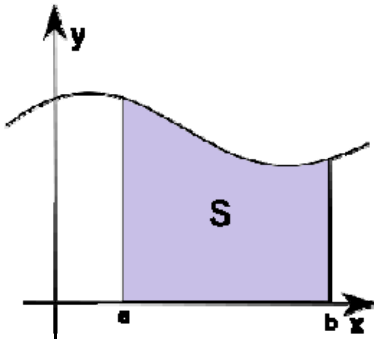
- $\int c \, du = c \int du, \text{ (де } c - \text{ стала)}$ .
- $\int (u + v) = \int u \, dx + \int v \, dx$ .
- Якщо  $n \neq -1$ , то  $\int u^n \, du = u^{n+1}/(n+1) + C$
- $\int u^{-1} \, du = \int du/u = \ln |u| + C, u \neq 0$ .
- $\int e^u \, du = e^u + C$ .

*Примітка:* символ  $|u|$  читається: «абсолютне значення  $u$ ». Вертикальні риси означають, що можна використати  $u$  (якщо  $u \geq 0$ ) й  $-u$  (якщо  $u < 0$ ).

*Приклад 1:*  $\int (x^2 + 4) dx = \int x^2 dx + \int 4 dx = x^3/3 + 4x + C$ .

*Приклад 2:*  $\int dx/x^3 = \int x^{-3} dx = x^{-2}/(-2) + c = -1/(2x^2) + c$ .

*Приклад 3:*  $\int e^{3x} dx = 1/3 \int e^{3x} d(3x) = 1/3 e^{3x} + C$ .



### Визначений інтеграл

Визначений інтеграл – це інтеграл, чисельно рівний площі частині графіка функції в межах від  $a$  до  $b$ , тобто площі криволінійної трапеції.

Числа  $a$  і  $b$  в символі  $\int_a^b$  називаються відповідно нижнім і верхнім межами інтегрування.

*Приклад.* Обчислити  $\int_a^b x dx$

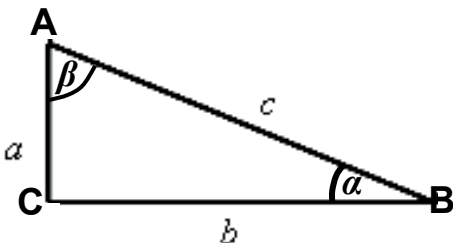
*Розв'язок.* Оскільки  $\int_a^b x dx = x^2/2 + C$ , то згідно з теоремою:  
 $\int_a^b x dx = (b^2/2 + C) - (a^2/2 + C) = (b^2 - a^2)/2$ .

### 5. Відомості з аналітичної геометрії

*Довжина відрізка*, заданого координатами його кінців  $A(x; y)$  і  $B(x; y)$ , визначається формулою:

$$d = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}$$

*Теорема Піфагора.* У прямокутному трикутнику квадрат довжини гіпотенузи дорівнює сумі квадратів довжин катетів.



$$c^2 = a^2 + b^2.$$

Співвідношення сторін у довільному трикутнику у загальному випадку визначається формулою:

$$c^2 = a^2 + b^2 - 2ab \cdot \cos C,$$

де  $C$  – кут між сторонами  $a$  й  $b$ .

Елементарні тригонометричні функції:

- синус – відношення протилежного катета до гіпотенузи

$$\sin a = a/c;$$

- *косинус* – відношення прилеглого катета до гіпотенузи  $\sin$

$$\cos a = b/c;$$

- *тангенс* – відношення протилежного катета до прилеглого

$$\operatorname{tg} a = \sin a / \cos a = a/b;$$

за тангенсом кута  $a$ , утвореного відрізком АВ з віссю абсцис, можна обчислити тригонометричні функції:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1};$$

це співвідношення найбільш важливе в графічному методі, оскільки дозволяє визначити кут нахилу лінійної функції за координатами точок.

- *котангенс* – відношення прилеглого катета до протилежного

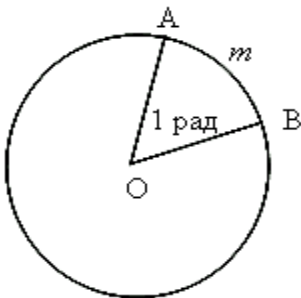
$$\operatorname{ctg} a = \cos a / \sin a = b/a;$$

### ***Рдіанний й градусний виміри кутів***

*Градусна міра.* Тут одиницею виміру є градус (позначення  $^\circ$ ) – поворот променя на  $1/360$  частину від одного повного обороту. Таким чином, повний оборот променя дорівнює  $360^\circ$ . Один градус складається з 60 хвилин (їх позначення  $'$ ); одна хвилина – відповідно з 60 секунд (позначаються  $''$ ).

*Радіанна міра.* Довжина дуги  $l$ , радіус  $r$  й відповідний центральний кут  $a$  пов'язані співвідношенням:

$$a = l / r .$$



Ця формула лежить в основі визначення радіанної міри виміру кутів. Так, якщо  $l = r$ , то  $a = 1$ , і відповідно кут дорівнює 1 радіану, що позначається:  $a = 1$  рад.

Таким чином, *радіан* – це центральний кут, у якого довжина дуги і радіус рівні ( $AmB = AO$ ).

Радіанна міра виміру кута є відношенням довжини дуги, проведеної довільним радіусом і укладеної між сторонами цього кута, до радіусу дуги.

Довжину кола  $C$  та її радіус  $r$  можна виразити таким чином:

$$2\pi = C/r .$$



Так, повний оберт, рівний  $360^\circ$  в градусному вимірі, відповідає  $2\pi$  в радіанному вимірі. Звідси значення одного радіана:

$$1 \text{ рад} = \frac{360^\circ}{2\pi} \approx 57^\circ, 2958 \approx 57^\circ 17' 45'' \quad \text{або} \quad 1^\circ = \frac{2\pi}{360^\circ} \approx 0.017453 \text{ рад.}$$

$360^\circ$	$180^\circ$	$90^\circ$	$60^\circ$	$45^\circ$	$30^\circ$
$2\pi$	$\pi$	$\pi/2$	$\pi/3$	$\pi/4$	$\pi/6$



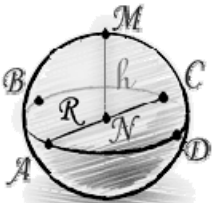
*Сферичною поверхнею* (інколи просто сферою) називається геометричне місце точок простору, рівновіддалених від однієї точки – центру кулі. *Площа поверхні сфери* дорівнює учетвереній площі великого кола:

$$S = 4\pi R^2$$



*Об'єм сфери* дорівнює об'єму піраміди, основа якої має ту ж площу, що і поверхня кулі, а висота є радіус кулі. Об'єм кулі в півтора рази менше, ніж об'єм описаного навколо нього циліндра.

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3$$



*Об'єм сегмента сфери.* Частина кулі, [куля, сфера] яка відсікається від неї якою-небудь площиною, називається кульовим або сферичним сегментом. Основою сегмента кулі називається коло ABCD. Висотою сегмента кулі називається відрізок NM, тобто довжина перпендикуляра, який починається у центрі N основи і продовжується до перетину з поверхнею кулі – у точці M. Точка M називається вершиною сегмента кулі. Об'єм кульового сегмента виражається формулою:

$$V = \pi h^2 (R - \frac{1}{3}h).$$

### Деякі рекомендації щодо розрахунків

Як у лабораторних дослідженнях, так і на виробництві доводиться вимірювати різні величини і виражати результати числами. Останні не можуть точно охарактеризувати досліджувану величину, що пов'язано з недосконалістю наших органів чуття,

неточністю приладів, а в багатьох випадках і з особливістю вимірюваних величин.

Таким чином, число, що виражає досліджувану величину, є лише її наближеною характеристикою. Тому його зазвичай записують, вказуючи значення відхилень, допущених при вимірах. Наприклад, якщо в результаті вимірів, проведених з точністю 0,005 кг, отримали, що маса тіла дорівнює 3,68 кг, то потрібно записати так:  $m = 3,68 \pm 0,005$  кг, тобто дійсне значення маси тіла знаходиться в межах від 3,675 до 3,685 кг і може бути виражене яким-небудь з чисел, що потрапляють в інтервал між ними ( $3,675 \text{ кг} < m < 3,685 \text{ кг}$ ).

Надійність результатів має бути відображена в запису. Так, якщо вимірювання температури проведено термометром з точністю 0,1 К, то буде неправильно запис з точністю до 0,001 К. При відкиданні непотрібних цифр (що виходять за межі точності вимірювань) зазвичай для характеристики порядку величин зберігають одну додаткову цифру. Так, записи температури кипіння кисню 86,190 К, і йоду 88,8 К свідчать про те, що температура кипіння кисню відома з точністю до 0,01 К, а йоду – з точністю 1 К. Неправильно температуру кипіння кисню характеризувати величиною 86 К, а йоду – 88,800 К – обидва числа не відображають дійсної точності вимірювання цих величин.

Для того, щоб записати цілі числа зупиняються на першій наближеній цифрі, замінюючи інші нулями. Якщо кількість останніх є великою, то доцільно застосовувати два співмножники. Так, замість того, щоб записати сталу Авогадро, у вигляді  $N_A = 602\ 252\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000$ , пишуть  $6,02252 \cdot 10^{23}$ .

Для того, щоб обчислити середньоарифметичні значення їх округлюють таким чином, щоб остання цифра була би першою сумнівною. При цьому користуються правилом:

- якщо перша цифра, яка відкидається, менше п'яти, то останню цифру, що залишається, не змінюють;
- якщо перша цифра, яка відкидається, дорівнює або більше п'яти, то останню цифру, що залишилася, збільшують на одиницю, наприклад  $Q = 123,4567 \text{ кДж} = 123,46 \text{ кДж}$ ;

якщо величина дорівнює п'яти, а за нею йдуть нулі, число округлюють до найближчого парного значення (так, числа 6,75 і 6,850 округлюють до 6,8).

Під час виконання математичних дій над наближеними числами необхідно керуватися тим, що точність результату обчислень обмежується точністю найменш точного з чисел у цих розрахунках. Тобто точність результату обчислень не може перевищувати точність найменш точного з вихідних чисел.

Розглянемо дію цього правила на конкретних прикладах. При додаванні і відніманні наближених чисел необхідно попередньо виділити серед них найменш точне число, яке береться в подальшому за основу. Потім округлити інші числа так, щоб їх точність перевищувала точність основи лише на один розряд (для забезпечення достовірності всіх значущих цифр остаточного результату). Після цього виконати над отриманими числами відповідні математичні дії і, на закінчення, округлити отриманий результат так, щоб його точність відповідала точності основи.

Наприклад, необхідно скласти числа 165,8; 20; 94,82 і 0,9452. Найменшу точність серед цих чисел має число 20 – воно не має знаків після коми, тобто є цілим числом. Це число і виділяють як основу, а всі інші числа округлюють із збереженням однієї (додаткової) цифри після коми, тобто на один розряд більше, ніж у числа 20:  $165,8 = 165,8$ ;  $94,82 = 94,8$ ;  $0,9452 = 0,9$ . Після такої підготовки отримані нові наближені числа складають відповідно до звичайних правил складання:  $165,8 + 20 + 94,8 + 0,9 = 281,5$ . Потім отриманий результат округлюють, приводячи його точність у відповідності з точністю числа 20, взятого за основу. Для цього останню цифру отриманого результату відкидають відповідно до загальних правил округлення. Остаточний результат складання: 282.

Аналогічно поступають і при виконанні операції віднімання, тому ця дія є окремим випадком додавання.

При множенні і діленні необхідно, як і при додаванні, попередньо виділити число, яке береться за основу. Таким, в даному випадку, буде число, що має найменшу кількість значущих цифр. Решту чисел округлюють так, щоб у них кількість значущих цифр

була б на одну більше, ніж у числа, прийнятого за основу (для забезпечення достовірності всіх значущих цифр остаточного результату). Наприклад, при проведенні розрахунку:

$$y = (8,31441 \cdot 29,8) / 0,434294$$

за основу доречно взяти число 29,8, яке складається з трьох значущих цифр, а кількість значущих цифр у решти чисел є більшою. Потім інші округлюють, залишаючи в них по чотири значущі цифри (на одну цифру більше, ніж у числа 29,8):

$$8,31441 = 8,314;$$

$$0,434294 = 0,4343.$$

Після цього з отриманими новими наближеними числами проводяться відповідні математичні дії:

$$y = (8,314 \cdot 29,8) / 0,4343 = 570,47478.$$

Кількість вірних значущих цифр у цьому результаті не перевищує трьох. Тому отримане число округлюють до 570, а решта цифр відкидається, як недостовірні. Таким чином, остаточний результат: 570.

Піднесення до степеня і добування кореня – окремі випадки множення і ділення. Тому їх точність оцінюється так само, як і точність множення і ділення. Отже, результати піднесення до степеня і добування кореня містять стільки вірних цифр, скільки їх є у вихідних числах. Наприклад:  $(1,753)^6 = 29,019\ 603 = 29,02$ .

*Використання експоненційної форми.* У прикладній хімії часто оперують надзвичайно малими та надзвичайно великими числами. Математичні дії над такими числами зручніше проводити, представляючи їх у експоненційній формі. Наводимо кілька прикладів такого подання числа:

*Звичайна форма числа*

8314,41

0,000000131

*Експоненційна форма числа*

$8,31441 \cdot 10^3$

$1,31 \cdot 10^{-9}$

Число, представлене в експоненційній формі, складається з двох співмножників. Перший співмножник називають нормалізованою мантиєю числа, в якій десяткова кома стоїть відразу ж після його першої ненульової цифри. Другий співмножник називається характеристикою числа і є числом 10, піднесеним до степеня, який виражає порядок розглянутого числа. Причому

остання цифра мантиси числа наближена, тобто отримана в результаті округлення.

Експоненціальна форма числа значно спрощує роботу з надмірно великими і надмірно малими числами. По-перше, вона скорочує запис таких чисел. Наприклад, число Авогадро практично неможливо записати інакше, як в експоненційній формі. По-друге, вона спрощує проведення математичних операцій «вручну». Особливо це має відношення до таких дій, як множення, ділення, піднесення до степеня і добування кореня, операціями над наближеними числами.

Мантиса числа, записаного в експоненційній формі, точно вказує, які цифри числа є вірними, незалежно від порядку числа. Вираження числа в експоненційній формі має особливе значення при виконанні математичних дій, пов'язаних з використанням десяткових логарифмів.

## Рекомендована література

### Базова

1. *Балезин С. А.* Практикум по физической и коллоидной химии: Учеб. пособие для студентов хим.-биол. фак. пед. ин-тов / С. А. Балезин. – М. : Просвещение, 1980. – 271 с.
2. *Балезин С. А.* Основы физической и коллоидной химии / С. А. Балезин, Б. В. Ерофеев, Н.И. Подобав. – М. : Просвещение, 1975. – 398 с.
3. *Білий О. В.* Фізична хімія. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 364 с.
4. *Білий В. О.* Збірник задач з фізичної і колоїдної хімії / В. О. Білий, А. В. Біла. – К. : «Вища школа». – 191с.
5. *Богатиренко В. А.* Фізична та колоїдна хімія. Графічно-розрахункові роботи, тести, задачі: Навчальний посібник для самостійної роботи студентів / В. А. Богатиренко, С. О. Михалюк. – К. : НПУ імені М.П. Драгоманова, 2008. – 102 с.
6. *Богатиренко В. А.* Основы загальної та фізичної хімії: Довідник / В. А. Богатиренко, С. О. Михалюк. – К. : НПУ імені М.П. Драгоманова, 2008. – 258 с.
7. *Каданер Л. І.* Фізична і колоїдна хімія. – К. : «Вища школа», 1983. – 286 с.
8. *Каданер Л.І.* Фізична і колоїдна хімія. Практикум. – К.: Вища школа, 1977 . – 180 с.
9. *Михалюк С. О.* Основы хімічних процесів: Навчальний посібник з фізичної хімії / С. О. Михалюк, В. А. Богатиренко. – К. : НПУ ім. М.П. Драгоманова, 2002. – 243 с.
10. *Михалічко Б. М.* Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навч. посіб. – К. : Знання, 2009. – 548 с.
11. *Фізична і колоїдна хімія: Підручник для студентів аграрних закладів освіти / Стрельцов О.А., Мельничук Д.О., Снітинський В.В., Федевич Є.В. та ін.* – Львів : Ліга-Прес, 2002. – 456 с.
12. *Чумак В. Л.* Фізична хімія: Підручник / В. Л. Чумак, С. В. Іванов. – К. : Книжкове вид-во НАУ, 2007. – 648 с.

### Допоміжна

13. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. – М. : «Высшая школа», 1981. – 679 с.
14. *Евстратова К.И.* Физическая и коллоидная химия / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова // Под ред. К. И. Евстратовой – М. : «Высш. школа», 1990. – 487 с.
15. *Киреев В. А.* Курс физической химии. – М. : Химия, 1978. – 776 с.
16. *Климов И. И.* Сборник вопросов и задач по физической и коллоидной химии / И. И. Климов, А. И. Филько. – М. : «Высшая школа», 1979 – 192 с.
17. *Колоїдна хімія / Під ред. В. В. Манка.* – К. : Вид-во УДУХТ, 1999. – 238 с.
18. *Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой.* – Л. : Химия, 1983. – 232 с.

19. *Практические работы по физической химии: Учебное пособие для вузов / Под ред. К. П. Мищенко и др. – СПб, Изд-во «Профессия», 2002.– 384 с.*
20. *Садовничая Л. П. Биофизическая химия / Л. П. Садовничая, В. Г. Хухрянский, А. Я. Цыганенко. – К. : «Вища шк.», Головное изд-во, 1986. – 271 с.*
21. *Скоробогатий Я. П. Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження: Навчальний посібник / Я. П. Скоробогатий, В. Ф. Федорко. – Львів : «Компакт-ЛВ», 2005. – 248 с.*

### **Інформаційні ресурси**

[http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_Chemistry](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry)

<http://www.alhimik.ru/carta.html>

<http://chemie-wereld.uwstart.nl/>

<http://chemistry-chemists.com/>

[http://employees.csbsju.edu/hjakubowski/classes/ch331/bcintro/list\\_of\\_figures.htm](http://employees.csbsju.edu/hjakubowski/classes/ch331/bcintro/list_of_figures.htm)

<http://www.rsc.org/Education/EiC/index.asp>

<http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/>

<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/phys.html>

[http://www.galvanicworld.com/history/historynew\\_225.html](http://www.galvanicworld.com/history/historynew_225.html)

<http://www.chemguide.co.uk/phismenu.html#top>

<http://www.ximicat.com/>



Підписано до друку 23.09.2015 р. Формат 60x84/16.  
Папір офсетний. Гарнітура Times.  
Умов. друк. арк. 9,3. Облік. видав. арк. 5,97  
Зам. № 476  
Віддруковано з оригіналів.

---

Видавництво Національного педагогічного університету  
імені М.П. Драгоманова. 01601, м. Київ-30, вул. Пирогова, 9  
Свідоцтво про реєстрацію № 1101 від 29.10.2002.  
(044) 239-30-26.