

**Державний вищий навчальний заклад
“Запорізький національний університет”
Міністерства освіти і науки України**

ФІЗИЧНА ХІМІЯ
НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК
до лабораторних робіт та самопідготовки
(для студентів III курсу біологічного факультету
напряму підготовки “Хімія”)

ЧАСТИНА 2

Запоріжжя
2010

УДК: 547.1 (076.5)
БК: 24.2я73

Н.П.Лашко, Д.С.Коваленко.

Фізична хімія: Навчально-методичний посібник до лабораторних робіт та самопідготовки (для студентів III курсу біологічного факультету напряму підготовки “Хімія”). – Запоріжжя: ЗНУ, 2010. – 124 с.

Навчально-методичний посібник містить рекомендації та навчальні завдання з підготовки до лабораторно – практичних занять з фізичної хімії.

Призначений для студентів III курсу біологічного факультету напряму підготовки “Хімія”.

Рецензент О.І. Іваницький
Відповідальний за випуск Л.О.Омельянчик

Зміст

Вступ.....	4
Термодинаміка розчинів електролітів.....	5
Електрична провідність розчинів електролітів.....	36
Рівноважні електрохімічні процеси.....	47
Кінетика хімічних реакцій	95
Література.....	114
Додатки.....	115

ВСТУП

Запропонований навчально-методичний посібник, який являє собою другу частину курсу “ Фізична хімія ” для студентів III курсу біологічного факультету напряму підготовки “Хімія”, повністю відповідає змісту навчальній та робочій програмі дисципліни „Фізична хімія”. В ньому розглянуті такі розділи: термодинаміка розчинів електролітів, електрична провідність розчинів електролітів, рівноважні електрохімічні процеси, кінетика хімічних реакцій, що містять теоретичні, розрахункові та лабораторні розробки.

Мета навчально-методичного посібника з фізичної хімії – навчити студентів на основі знань головних розділів фізичної хімії зв’язувати хімічні і фізичні явища; вміти оцінювати вплив зовнішнього середовища на властивості речовин, хімічну і фазову рівновагу та на швидкість протікання хімічних реакцій; навчити фізико-хімічним методам аналізу і вмінню за формулами, виведеними в різних розділах, вести розрахунки величин, що характеризують ту чи іншу систему.

Теоретичний матеріал полегшує засвоєння курсу фізичної хімії, та супроводжується тематично підібраними розв’язаними задачами і задачами для самостійного рішення.

Кожна тема також включає лабораторні роботи, які сприяють опануванню практичних навичок та закріпленню набутих теоретичних знань.

Навчально – методичний посібник підготовлений для студентів III курсу біологічного факультету напряму підготовки “Хімія” з урахуванням їх хімічної та фізико-математичної підготовки.

Навчально – методичний посібник сприяє формуванню у студентів теоретичних та практичних знань, вмінь і навичок у проведенні фізико-хімічних експериментів в обсязі лабораторних занять; у розрахунках термодинамічних, електрохімічних та кінетичних параметрів систем.

1. ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Електролітами називають речовини або системи, що містять в достатній кількості іони і мають іонну провідність. Розрізняють **тверді електроліти, розплави та розчини електролітів**. В більш вузькому значенні електролітами називають речовини, молекули яких в розчині здатні розпадатися на іони в результаті електролітичної дисоціації. Розчини електролітів також часто називають електролітами.

Електроліти поділяються на сильні та слабкі згідно їх можливостей вступати в процес електролітичної дисоціації. Сильні електроліти в розбавлених розчинах практично повністю дисоціюють на іони. Слабкі електроліти в розчині дисоціюють лише частково. Кількісно здатність до дисоціації речовин характеризується ступенем дисоціації α та константою дисоціації K .

Ступінь дисоціації α пов'язана з константою дисоціації K законом розведення Освальда, котрий для бінарного електроліту записується таким чином:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V} \quad (1.1)$$

де C – Молярність електроліту; $V = \frac{1}{C}$ – розбавлення розчину, тобто об'єм, що містить 1 моль електроліту.

В зв'язку зі збільшенням при дисоціації числа частинок в розчині, розчини електролітів мають аномальні колігативні властивості. Рівняння, що описують колігативні властивості розчинів неелектролітів, можна застосовувати і для опису властивостей розчинів електролітів, якщо ввести поправочний ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа, наприклад :

$$\Pi = i \cdot c \cdot R \cdot T \quad (1.2)$$

$$\Delta T_{\text{сп}} = i \cdot K \cdot m \quad (1.3)$$

Ізотонічний коефіцієнт пов'язаний зі ступенем дисоціації α електроліту:

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1} \quad (1.4)$$

$$i = 1 + \alpha(k - 1) \quad (1.5)$$

де k – кількість іонів, що утворюється при дисоціації молекули.

При термодинамічному описанні розчинів електролітів, як і розчинів неелектролітів, використовується метод активностей. Властивості реальних розчинів описуються рівняннями, в яких замість концентрацій вводиться активність a :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (1.6)$$

де μ_i - хімічний потенціал i -того компонента,;

- стандартний хімічний потенціал i -того компонента; a_i - активність i -того компонента.

Активність a_i виражається у вигляді добутку концентрації m_i на коефіцієнт активності γ_i :

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (1.7)$$

Експериментально активність електролітів можна визначити так само, як і активність неелектролітів за вимірюванням колігативних властивостей розчинів – тиску пари, осмотичного тиску, температури кипіння та замерзання, а також за вимірюванням ЕРС гальванічного елементу.

В розчині сильного електроліту, що дисоціює на v_+ катіоні та v_- аніонів,

$$A_{v_+} B_{v_-} = v_+ A^{z_+} + v_- B^{z_-} \quad (1.8)$$

хімічний потенціал електроліту складається з хімічних потенціалів іонів:

$$\mu = \mu_+ v_+ + \mu_- v_- \quad (1.9)$$

Хімічні потенціали іонів описуються виразами:

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+ = \mu_+^0 + RT \ln(\gamma_+ \cdot m_+) \quad (1.10a)$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_- = \mu_-^0 + RT \ln(\gamma_- \cdot m_-), \quad (1.10б)$$

де μ_+^0 та μ_-^0 - стандартні хімічні потенціали іонів,

γ_+ та γ_- - коефіцієнт активності катіону та аніону.

Підставляючи (1.10 а та б) у (1.9) одержуємо:

$$\mu = (v_+ \mu_+^0 + \mu_-^0) + RT \ln(a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}) = \mu^0 + RT \ln(a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}) \quad (1.11a)$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-} \cdot m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-}) \quad (1.11б)$$

Експериментально визначити активність катіону a_+ та аніону a_- - неможливо внаслідок електронейтральності розчину електроліту, тому вводять поняття **середньої іонної активності a_{\pm}** :

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-})^{1/v} \quad (1.12)$$

де $v = v_+ + v_-$.

Аналогічно визначають **середній іонний коефіцієнт активності γ_{\pm}** :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{1/v} \quad (1.13)$$

та середню іонну моляльність m_{\pm} :

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-})^{1/v} = m(v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v}, \quad (1.14)$$

де $m = \frac{m_+}{v_+} = \frac{m_-}{v_-}$ - моляльність розчину електроліту.

Зв'язок між середніми величинами α_{\pm} , γ_{\pm} та m_{\pm} наступний:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} = \gamma_{\pm} (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v} \cdot m = L \cdot \gamma_{\pm} \cdot m \quad (1.15)$$

$$\text{де } L = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v}$$

і залежить від зарядного типу електроліту

Враховуючи, що $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}$, рівняння (1.11) для хімічного потенціалу електроліту записується таким чином:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})^v = \mu^0 + RT \ln(a_{\pm})^v \quad (1.16)$$

Тоді активність електроліту дорівнює:

$$a = (a_{\pm})^v = (\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})^v = \gamma_{\pm}^v \cdot m^v (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}) \quad (1.17)$$

Згідно емпіричному правилу іонної сили Люїса та Рендала коефіцієнти активності іонів не залежать від конкретного виду іонів, що знаходяться в розчині, а залежать від іонної сили розчину I:

$$I = 0.5 \sum_i m_i z_i^2, \quad (1.18)$$

де z_i - заряд іону, m_i - його моляльна концентрація. Це правило справедливе при концентрації електроліту до 0,01 моль · кг⁻¹ і наближено виконується до 0,1 моль · кг⁻¹.

Розрахувати коефіцієнт активності у розбавлених розчинах сильних електролітів можна за допомогою теорії **Дебая – Гюккеля**.

Для розрахунку середнього коефіцієнта активності використовують **рівняння першого наближення**, або **граничний закон теорії Дебая – Гюккеля**:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}, \quad (1.19)$$

де Z_+ Z_- - заряди катіонну та аніону, I – іонна сила розчину,

A – константа, що залежить від густини ρ та діелектричної проникливості ϵ розчинника та температури;

$$A = \frac{(2\pi \cdot \rho \cdot N_A)^{1/2}}{\ln 10} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot K \cdot T} \right)^{3/2} \quad (1.20)$$

Для водного розчину при 25 °C значення A становить 0,510

моль^{-1/2} · кг^{1/2}

Для розрахунку коефіцієнтів активності окремих іонів використовують (1.19) у вигляді:

$$\lg \gamma_i = -A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (1.21)$$

Рівняння (1.19) справедливе до іонної сили близько 0,01 моль кг⁻¹.

Врахування того, що іони мають кінцеві розміри, дозволило одержати **рівняння другого наближення теорії Дебая-Гюккеля:**

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ \cdot z_-| A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}}, \quad (1.22)$$

де параметр В пов'язаний з ефективним діаметром іонів у розчині. Рівняння (1.22) справедливе до іонної сили близько 0,1 моль кг⁻¹.

Наближеною формою співвідношення (1.22) є **рівняння Гюнтельберга:**

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ \cdot z_-| \cdot A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (1.23)$$

в якому параметр В вважається рівним 1 для всіх електролітів. Це рівняння задовільно описує поведінку багатьох електролітів до концентрації порядку 0,1 моль кг⁻¹.

Для описання подальшого росту коефіцієнту активності зі збільшенням концентрації розчину в рівняння (1.23) вводять емпіричний параметр С і одержують **рівняння третього наближення теорії Дебая-Гюккеля :**

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ \cdot z_-| \cdot A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} + C \cdot I \quad (1.24)$$

При відповідному підборі параметрів В та С це рівняння дозволяє описати експериментальні дані по коефіцієнтам активності до іонної сили порядку 1 моль кг⁻¹.

Рівняння Харнеда та Оуена містить ще емпіричний параметр D та має вигляд:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ \cdot z_-| \cdot A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} + C \cdot I + D \cdot I^2 \quad (1.25)$$

Це рівняння задовільно описує експериментальні данні по коефіцієнтам активності до іонної сили порядку декількох моль кг⁻¹.

Лабораторна робота №1

Тема: Визначення осмотичного тиску розчину методом криометрії.

Мета: Навчитись визначати осмотичний тиск розчину методом криометрії

Обладнання: Криоскоп, термометр

Матеріали і реактиви: 0,3М розчин глюкози, або сахарози, охолоджувальна суміш (NaCl + лід)

Контрольні питання:

1. Сформулюйте закон Рауля і 2 наслідки з нього. Напишіть їх математичний вид.
2. Зв'язок між зниженнями тиску насиченої пари розчинника над розчином, та зниженням температури кристалізації (графічна ілюстрація методу). Що таке температура замерзання розчинника та розчину?
3. Криоскопічна та ебуліоскопічні сталі та їх фізичний зміст.
4. Які величини можна розрахувати на основі даних по зниженню температури кристалізації розчину?
5. Що таке осмос? У яких системах спостерігається явище осмосу?
6. Що таке осмотичний тиск? Закон Вант-Гоффа-Пфедера про осмотичний тиск.
7. Запишіть рівняння Вант-Гоффа-Пфедера для осмотичного тиску. У яких випадках можна користуватись цими рівняннями?

Експериментальна частина

Робота проводиться з використанням криоскопу (рис.1), що складається із зовнішнього стакану (4), робочої пробірки (3), яка закрита щільним корком, термометра (1) та мішалки з нержавіючої сталі (2).

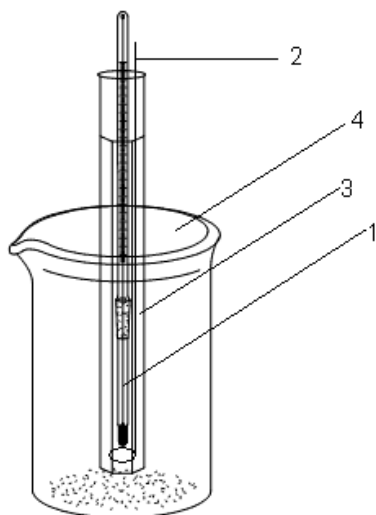


Рис1. Кріоскоп для визначення осмотичного тиску розчину.

Для проведення досліду можуть бути використанні добре розчинні в воді неелектроліти: глюкоза, сахароза, або гліцерин.

Заповніть стакан кріоскопу охолоджувальною сумішшю із льоду та кристалічної солі NaCl. Відміряйте 50 мл дистильованої води і налейте її в робочу пробірку.

Опустіть у пробірку термометр, щоб рівень розчинника був на 1 – 1,5 см вище кульки термометру, і закрийте корком пробірку.

Пробірку помістіть в охолоджувальну суміш.

Перемішуючи рівномірно воду мішалкою, спостерігайте за показаннями термометру. В момент появи перших кристалів льоду зафіксуйте показання термометру (Ткр.) з точністю до 0,01 °.

Іноді вода переохолоджується. В цьому випадку у момент появи льоду температура води підвищується. Температурою кристалізації води слід вважати температуру, що встановлюється після такого стрибка.

Визначення температури кристалізації повторіть ще 2 рази. Для цього кожного разу вийміть робочу пробірку із стакану кріоскопу, нагрійте її рукою поки не розчиняться всі кристали льоду. Потім знову опустіть пробірку у стакан і повторіть визначення температури кристалізації. Розходження між вимірами не повинно

перевищувати $0,01^\circ$.

Далі зважте на аналітичних вагах наважку глюкози (або сахарози), яка б відповідала концентрації $0,3M$ розчину цього неелектроліту. Внесіть наважку в розчинник що не містить кристалів льоду і добре перемішайте до повного розчинення речовини.

Знову зберіть кріоскоп і визначить температуру кристалізації розчину так, як це вказано вище для розчинника (води).

ПАМ'ЯТАЙТЕ, що при кристалізації розчину температура не лишається постійною, тому що помірні виділення кристалів льоду підвищують концентрацію розчину і температура кристалізації розчину постійно знижується. Тому слід не допускати переохолодження розчину і виділення великої кількості кристалів. **ТЕМПЕРАТУРОЮ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СЛІД ВВАЖАТИ ПОКАЗАННЯ ТЕРМОМЕТРА У МОМЕНТ ПОЯВИ ПЕРШИХ КРИСТАЛІВ ЛЬОДУ ($T'_{крст.}$)**. Якщо не вдалося уникнути переохолодження, то за температуру кристалізації прийміть найвищу температуру розчину після появи кристалів льоду.

Повторіть вимірювання температури кристалізації $0,3 M$ розчину глюкози (або сахароза) ще 2 рази. Розходження між окремими вимірюваннями не повинні перевищувати $\pm 0,01^\circ C$.

Розрахунки

Експериментальні данні занесіть у таблицю.

Зниження температури кристалізації визначіть за формулою:

$$\Delta T = T_{кр} - T'_{кр}$$

Визначить осмотичний тиск $0,3M$ розчину глюкози (або сахароза) за формулою:

$$P_{осм} = \frac{\Delta T \cdot 22,4}{1,86} \text{ [атм]},$$

де $P_{осм}$ – осмотичний тиск в атм; ΔT – знайдене зниження температури кристалізації розчину; $1,86$ – кріоскопічна стала; $22,4$ – стала що відповідає осмотичному тиску в $22,4$ атм, який має розчин $1M$ концентрації.

Визначіть похибку досліду у відсотках, порівнявши одержаний результат з теоретичним значенням осмотичного тиску досліджуваного розчину.

№	Температура кристалізації		Середня температура кристалізації	
	Розчинника ($T_{кр.}$)	Розчину ($T'_{кр.}$)	Розчинника ($T_{кр.}$)	Розчину ($T'_{кр.}$)

Зробіть висновки до роботи.

Лабораторна робота № 2

Тема: визначення коефіцієнту активності та осмотичного коефіцієнту розчиненого електроліту криоскопічним методом.

Мета: навчитись визначати коефіцієнт активності та осмотичний коефіцієнт розчиненого електроліту по зниженню температури кристалізації розчину.

Контрольні запитання.

1. Сформулюйте закон Рауля і 2 слідства з нього. Напишіть їх математичний вираз.
2. Криоскопічна стала і її фізичний зміст.
3. Зв'язок між зниженням тиску насиченої пари розчинника та зниженням температури кристалізації (графічна ілюстрація методу).
4. Які величини можна розрахувати на основі даних по зниженню температури кристалізації розчину?
5. Поясніть зміст ізотонічного коефіцієнта Вант – Гоффа.
6. Що таке загальна, іонна та середньоіонна активність? Який зв'язок між ними?
7. Що таке середній іонний коефіцієнт активності? Який зв'язок між середніми іонними активністю, моляльністю і коефіцієнтом активності?
8. В чому полягає правило іонної сили Льюїса-Рендала?
9. Наведіть рівняння Дебая-Гюккеля для розрахунку коефіцієнтів активності електролітів.

Експериментальна частина

Робота проводиться з використанням приладу кріоскопу, який складається із зовнішнього стакана кріоскопу (4) ємністю на 600 – 750 мл, робочої пробірки (3), що закрита щільно корком, в яку вставлені термометр (1) та мішалка з нержавіючої сталі (2), зображений на рисунку 1.

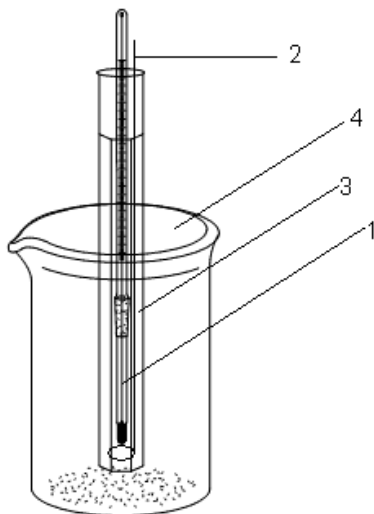


Рисунок 1 . Кріоскоп для визначення коефіцієнту активності розчину

1. Термометр Бекмана.
2. Мішалки.
3. Робоча пробірка.
4. Стакан кріоскопу.

Для проведення досліду можуть бути використані добре розчинні у воді солі електролітів. Заповніть стакан кріоскопу охолоджувальною сумішшю із льоду та солі (NaCl). Відміряйте 50 мл дистильованої води і налейте у робочу пробірку. Помістіть у пробірку термометр, щоб рівень розчинника був на 1 – 1,5 см вище кульки термометру, мішалку разом з робочою пробіркою помістіть в охолоджувальну суміш.

Перемішуючи воду мішалкою, спостерігайте за показниками

термометра. В момент появи перших кристалів льоду зафіксуйте показання термометру ($t_{кр}$) з точністю до $0,01^0$

Іноді вода переохолоджується. В цьому випадку у момент появи льоду температура води підвищується. Температурою кристалізації (замерзання) води слід вважати температуру, що встановлюється після такого стрибка.

Визначення температури кристалізації розчинника повторіть. Для цього вийміть робочу пробірку зі стакану криоскопу, нагрійте її рукою поки не розчиняться всі кристали льоду. Потім знову помістіть пробірку у стакан і повторіть визначення температури кристалізації води ще 2 рази.

Розрахуйте середнє значення температури кристалізації.

Далі візьміть наважку ($0,745г$) калію хлориду з точністю до $0,0001г$. Внесіть наважку у розчинник, що не містить кристалів льоду і добре перемішайте до повного розчинення речовини.

Знову зберіть прилад і визначить температуру кристалізації розчину так, як це вказано для води (розчинника).

Пам'ятайте, що при кристалізації розчину температура не лишається постійною, тому що виділення кристалів льоду призводить до підвищення концентрації розчину і температура кристалізації розчину постійно знижується. Тому слід не допускати переохолодження розчину і виділення великої кількості кристалів. **Температурою кристалізації слід вважати показання термометра у момент появи перших кристалів льоду ($t_{кр}$)**. Якщо не вдалося уникнути переохолодження, то за температуру кристалізації розчину прийміть найвищу температуру розчину після появи кристалів льоду. Дослід вимірювання температури кристалізації розчину повторюють ще 2 рази. Розходження між окремими вимірюваннями не повинні перевищувати $\pm 0,01^0C$

Розрахунки

1. Розрахувати ΔT крист. розчину електроліту.

Зниження температури кристалізації розчину розрахувати за формулою:

$$\Delta T_{\text{крист}} = T_{\text{кр. серед}} - T_{\text{крист. серед}}^1$$

Експериментальні дані запишіть у таблицю.

№ ви мі ру	Температура кристалізації		Середня температура кристалізації		$\Delta T_{\text{крис}}$	Середній коефіцієнт активності, γ_{\pm}
	Розчинника (Т)	Розчину (Т ¹)	Розчинника (Т)	розчину (Т ¹)		

2. Розрахувати ізотонічний коефіцієнт Вант – Гоффа (i) та ступінь дисоціації розчину електроліту.

$$i = \frac{\Delta T_{\text{крис}}}{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m};$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1};$$

$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$; m – моляльна концентрація розчину;

k – кількість іонів, на які розпадається електроліт.

3. Розрахувати осмотичний коефіцієнт в розчині електроліту.

$$\varphi = \frac{i}{k} = \frac{\Delta T_{\text{крис}} \cdot m}{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m \cdot k}$$

Осмотичний коефіцієнт – міра відхилення даного реального розчину від ідеального. При розбавленні розчину $\varphi \rightarrow \infty$ (умова повної дисоціації електроліту і відсутності взаємодії між іонами).

4. Розрахувати коефіцієнт активності електроліту.

Мірою відхилення значення $\Delta T_{\text{крис}}$ від ідеального значення є величина:

$$j = 1 - \frac{\Delta T_{\text{крис}}}{2 \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m}$$

Для розбавлених розчинів 1 – 1 зарядних електролітів (електроліти типу KCl, що розпадаються на 2 однозарядні іони) Льюїс вивів наступне рівняння, що дозволяє по величині **j** визначити середній коефіцієнт активності електроліту γ_{\pm} :

$$\ln \gamma_{\pm} = -3 j$$

Спочатку розрахувати **j**, а потім середній коефіцієнт активності γ_{\pm} .

Результати занести у таблицю.

Зробити висновок до роботи.

Лабораторна робота №3

Тема: Визначення ступеню та константи дисоціації гідроксиду амонію.

Мета: Навчитись визначати за допомогою ФЕК ступінь та константу дисоціації у розчинах гідроксиду амонію різних концентрацій, підтвердивши закон розведення Освальда.

Обладнання: ФЕК, бюретки, піпетка на 1,5, 10 мл; конічні колби на 150 – 200мл, мірні колби на 50 мл та 100мл, хімічні стакани на 50 мл.

Матеріали та реактиви: 0,1 М розчин NaOH, 0,1М розчин NH_4OH , 0,1М розчин HCl, фенолфталеїн (див.приготування в експериментальній частині).

Контрольні запитання:

1. Сформулюйте основні положення теорії електролітичної дисоціації Ареніуса. Дайте визначення поняттям: ступінь дисоціації, константа дисоціації слабкого та сильного електроліту, рК.
2. Сформулюйте закон розведення Освальда. Чи застосовується цей закон до розчинів сильних електролітів?
3. Що таке термодинамічна константа дисоціації? Як можна її визначити?
4. Наведіть схему електролітичної дисоціації М.А. Измайлова
5. Чому дорівнює загальна константа дисоціації електроліту за Измайловим?
6. Як загальна константа дисоціації залежить від енергії сольватації іонів та молекул електроліту?

Завдання роботи

1. Розрахувати ступінь дисоціації досліджуваних розчинів гідроксиду амонію.
2. Розрахувати константу дисоціації досліджуваних розчинів гідроксиду амонію.

Експериментальна частина

Приготуйте розчин фенолфталеїну (0,04 г індикатора + 30 г спирту + 70г води), 0,1М розчин HCl (фіксанал), 0,1М розчин NaOH та 0,1М розчин NH_4OH .Визначити точну концентрацію приготовлених розчинів NH_4OH та NaOH, можливо за допомогою титрування розчином 0,1М HCl в присутності фенолфталеїну в якості

індикатора.

Із 0,1М розчину NaOH приготуйте робочий 0,0001М розчин лугу шляхом розведення. Концентрація робочого розчину NaOH вибрана саме такою, щоб значення рН цього розчину відповідало рН інтервалу переходу забарвлення фенолфталеїну (рН 8,2 – 10,0). Фенолфталеїн відноситься до однокольорових індикаторів у яких кислотна форма безбарвна, а лужна має малиново-червоний колір (рК = 9,1).

Із 0,0001 М робочого розчину NaOH шляхом розведення в 1,5; 2 та 2,5 рази підготуйте відповідно $6,7 \cdot 10^{-5}M$; $5 \cdot 10^{-5}M$; та $4 \cdot 10^{-5}M$ розчин NaOH. Приготуйте розчин NH_4OH аналогічної концентрації ($6,7 \cdot 10^{-5}M$; $5 \cdot 10^{-5}M$; та $4 \cdot 10^{-5}M$)

До приготованих розчинів додайте **однакову кількість крапель індикатору!** Колір індикатора буде визначатись головним чином концентрацією гідроксид – іонів (водневих іонів) в цих розведених розчинах. Впраховуючи, що розведені сильні луги повністю дисоціюють, забарвлення цих розчинів можна порівнювати з забарвленням розчинів слабкої основи, загальна аналітична концентрація яких нам відома, але не відома концентрація гідроксид-іонів (водневих іонів).

Підготуйте ФЕК до роботи. Розчини NaOH та NH_4OH **однакових** аналітичних концентрацій з індикатором помістіть у кювети колориметра та заміряйте оптичну густину розчинів проти контрольноїпроби. Максимум поглинання досліджуємих розчинів відповідає довжині хвилі 500-560 нм (зелений світофільтр). Заміри оптичної густини кожного розчину повторіть 3 рази.

Результати запишіть до таблиці:

C_0 - концентрація основ, моль/л	Оптична густина сильної основи NaOH, D_0	Оптична густина слабкої основи, NH_4OH , D	C_{OH^-}	α	K
0,0001					
0,00067					
0,0005					
0,0004					

Ступінь дисоціації визначають за формулою:

$$\alpha = \frac{C_{\text{OH}^-}}{C_o} = \frac{D}{D_o} \quad (1)$$

Концентрація гідроксид іонів OH^- в розчині слабкої основи може бути визначена за формулою:

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{C_o \cdot D}{D_o}, \quad (2)$$

де C_o - концентрація сильної основи NaOH , моль/л;

D_o – оптична густина розчину сильної основи NaOH ;

D – оптична густина розчину слабкої основи NH_4OH

Константу дисоціації слабкої основи визначить за рівнянням:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad (3)$$

K – константи дисоціації розчину NH_4OH

α – ступінь дисоціації NH_4OH

C – аналітична концентрація розчину NH_4OH , моль/л.

Визначить ступінь та константу дисоціації для всіх розбавлених розчинів NH_4OH .

Зробіть висновки до роботи.

Лабораторна робота №4

Тема: Визначення константи дисоціації однокольорового індикатора фотометричним методом.

Мета: Визначити ступінь дисоціації, концентраційну та термодинамічну константи дисоціації фенолфталеїну в буферних розчинах з різним значенням рН.

Обладнання: ФЕК; рН-метр; піпетки на 1, 5, 10 мл; мірні колби на 50, 100 мл; хімічні стакани на 50 мл.

Матеріали: боратний буфер складу: 50 мл 0,1 М $\text{KCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$ (на 1л розчину 7,455г $\text{KCl} + 6,184\text{г} \text{H}_3\text{BO}_3$) + X мл 0,1 М NaOH (в залежності від значення рН) розбавляють H_2O до 100 мл (див.таблицю в експеримент. частині); 0,1 М розчин NaOH ; розчин фенолфталеїну.

Контрольні питання:

1. Дайте визначення поняттям: ступінь дисоціації, константа дисоціації, рК.
2. Що таке зона переходу індикатора та точка переходу індикатора?

3. Покажіть взаємозв'язок між середньою іонною активністю (α_{\pm}), середньою іонною моляльністю (m_{\pm}), середнім іонним коефіцієнтом активності (γ_{\pm}).
4. Покажіть взаємозв'язок між загальною активністю розчину (α), середньою іонною активністю (α_{\pm}), середньою моляльністю (m_{\pm}), середнім іонним коефіцієнтом активності.
5. Наведіть основні рівняння теорії Дебая-Гюккеля для розрахунку коефіцієнтів активності електроліту.
6. Що таке термодинамічна константа дисоціації? Як її можна визначити?
7. Наведіть схему електролітичної дисоціації М.А.Ізмайлова. Чому дорівнює загальна константа дисоціації електроліту за Ізмайловим?

Деякі слабкі кислоти (основи) мають у недисоційованому і дисоційованому стані різне забарвлення. Наприклад, індикатори. Зміна забарвлення пов'язана з дисоціацією. При відриву іонів водню (гідроксилу) від молекули в органічному аніоні (катіоні) відбувається деформація електронної структури, що призводить до зміни спектру поглинання та забарвлення цього іону.

Наприклад, індикатор є кислотою HInd, дисоціація якої представлена рівнянням:



У достатньо кислому середовищі рівновага зміщується вліво, забарвлення розчину визначається **кольором молекул (кисла форма індикатора)**. У достатньо лужному середовищі забарвлення визначається **кольором аніонів (лужна форма індикатора)**.

При використанні понять кисла (лужна) форма індикатора мова йде про стан індикатора в середовищі з меншим (більшим) значенням рН, чим то значення, що відповідає зміні забарвлення. Це не обов'язково повинно бути значення рН менше (більше) 7.

Забарвлення розчину визначає ступінь дисоціації індикатора, яка залежить від рН. Зв'язок між ступенем дисоціації та рН виходить з виразу константи дисоціації.

У зв'язку з дуже малими концентраціями індикатору у розчині ($10^{-4} - 10^{-5}$ М) можна скористатись концентраційною константою дисоціації:

$$K_{\text{HInd}} = [\text{H}^+][\text{Ind}^-] / [\text{HInd}] \quad (2)$$

Якщо ступінь дисоціації індикатора дорівнює α , то

$$[\text{Ind}^-] = \alpha \cdot C \quad \text{та} \quad [\text{HInd}] = (1-\alpha) \cdot C$$

тоді

$$K_{\text{HInd}} = [\text{H}^+] \cdot \alpha \cdot C / (1-\alpha) \cdot C = [\text{H}^+] \cdot \alpha / (1-\alpha) \quad (3)$$

В цьому рівнянні C - аналітична молярна концентрація індикатора.

Після логарифмування виразу константи одержуємо

$$\lg[\text{H}^+] = \lg K_{\text{HInd}} - \lg[\alpha / (1-\alpha)] \quad (4)$$

або

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg[\alpha / (1-\alpha)] \quad (5)$$

Якщо індикатор є основою, що дисоціює за рівнянням:



то

$$K_{\text{IndOH}} = [\text{OH}^-] \cdot \alpha \cdot C / (1-\alpha) \cdot C = [\text{OH}^-] \cdot \alpha / (1-\alpha) \quad (7)$$

тоді

$$\lg[\text{OH}^-] = \lg K_{\text{IndOH}} - \lg[\alpha / (1-\alpha)] \quad (8)$$

Тоді як $\text{pH} = \text{p}K_{\text{b}} - \text{pOH}$ ($\text{p}K_{\text{b}}$ – іонний добуток води), то:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{b}} - \text{p}K_{\text{IndOH}} + \lg[\alpha / (1-\alpha)] \quad (9)$$

Рівняння (5) і (9) справедливі при відсутності в розчинах сторонніх солей. Значення $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$. **В рівнянні (5) α – це ступінь дисоціації кислотного, а в рівнянні (9) – основного індикатора в розчині.**

В деякому інтервалі pH , що називається **зоною переходу індикатора** відбувається поступове зміння забарвлення, що пов'язано зі змінням співвідношення $(1-\alpha)/\alpha$. Спостерігач здатен побачити зміння забарвлення тільки тоді, коли співвідношення обох забарвлених форм досягає приблизно 10 або 1/10. При $(1-\alpha)/\alpha \approx 10$, тобто при $\text{pH} \approx \text{p}K-1$, спостерігач констатує колір А; при $(1-\alpha)/\alpha \approx 1/10$, тобто $\text{pH} \approx \text{p}K+1$, - колір В.

Таким чином, область застосування індикатора залежить від константи його дисоціації K_{HInd} і приблизно знаходиться в межах двох одиниць pH :

$$\text{pH} = \text{p}K \pm 1$$

Точкой переходу індикатора називають значення $\text{pH}=\text{p}K$ за умовою рівної кількості обох форм. Наприклад, для метилового червоного ($K_{\text{HInd}} = 7,9 \cdot 10^{-6}$) зона переходу відповідає $\text{pH} \approx 4,2-6,3$, а точка переходу відповідає $\text{pH}=5,1$.

Область застосування індикатора залежить від температури, природи розчинника та присутності солей, білків. У присутності електролітів зміння забарвлення відбувається в зоні pH , що

відрізняється дещо від значення рН при відсутності електролітів (сольова помилка індикатора).

В буферних розчинах ступінь дисоціації індикатора залежить від іонної сили розчину. В цьому випадку необхідно використовувати **термодинамічну константу дисоціації** $K_{\text{HInd,d}}$. Для розрахунку цієї константи необхідно використовувати не концентрації, а активності: $K_{\text{HInd,d}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Ind}^-} / a_{\text{HInd}}$.

Тоді рівняння (5) та (9) набувають відповідного вигляду:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg[\alpha / (1-\alpha)] + \lg\gamma_{\pm} \quad (10)$$

та

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{b}} - \text{p}K_{\text{IndOH}} + \lg[\alpha / (1-\alpha)] - \lg\gamma_{\pm} \quad (11)$$

де γ_{\pm} - середній іонний коефіцієнт активності.

Іонна сила розчину залежить тільки від концентрації і заряду іонів буферного розчину, так як концентрація індикатора дуже мала ($10^{-4} - 10^{-5}$ М). Наприклад, в буферному розчині складу 0,1М NaOH + 0,1М KH_2PO_4 при співвідношенні 1:1, концентрації 0,05М і заряду $Z_1^+ = Z_2^- = 1$ ($\text{KH}_2\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$) іонна сила дорівнює:

$$I = \frac{1}{2} \sum C \cdot Z^2 = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,1$$

У другому наближенні Дебая-Гюккеля термодинамічну константу розраховують за рівнянням:

$$\lg K_{\text{HInd,d}} = \lg K_{\text{HInd}} \cdot \gamma_{\pm} = \lg[\text{H}^+][\text{Ind}^-] / [\text{HInd}] - 0,509 \sqrt{I} (1 + \sqrt{I}) \quad (12)$$

Припустимо, що приготовлені розчини однокольорового індикатора (слабкої кислоти) однієї і тієї ж концентрації в серії буферних розчинів з різним значенням рН.

При досягненні певного значення рН оптична густина приймає граничне значення $D_{\text{гран}}$. і з подальшим змінням рН в серії буферних розчинів не змінюється.

Іони Ind^- не поглинають світло в області λ_{max} , тому D_i' при дисоціації падає і $D'_{\text{гран}}$ набуває при повній дисоціації самого низького значення. Навпаки, зниження рН призводить до асоціації іонів за реакцією $\text{H}^+ + \text{Ind}^- \leftrightarrow \text{HInd}$ і, відповідно, до зростання D_i'' в серії буферних розчинів.

Повна асоціація відповідає найбільшому значенню $D_{\text{гран}}''$ в серії буферних розчинів. Тому ступінь дисоціації і, відповідно, асоціації виражається співвідношеннями $\alpha = 1 - D_i' / D'_{\text{гран}}$ та $\beta = D_i'' / D''_{\text{гран}}$. Вибір відповідних буферних розчинів (кислота/сіль або луг/сіль) дозволяє визначити як α , так і β .

Аналогічні результати одержують з індикаторами – слабкими основами.

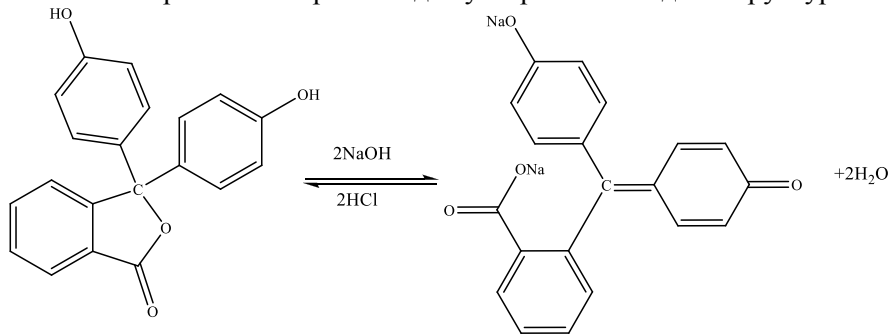
Спосіб розрахунку, що описаний, зручний у випадку однокольорових індикаторів, що змінюють забарвлення від знебарвленого до кольорового.

Завдання роботи:

1. Розрахувати ступінь дисоціації для досліджуваних розчинів фенолфталеїну при різних значеннях рН.
2. Розрахувати концентраційну константу дисоціації для досліджуваного розчину фенолфталеїну при різних рН.
3. Розрахувати термодинамічну константу дисоціації для досліджуємого розчину фенолфталеїну.

Експериментальна частина

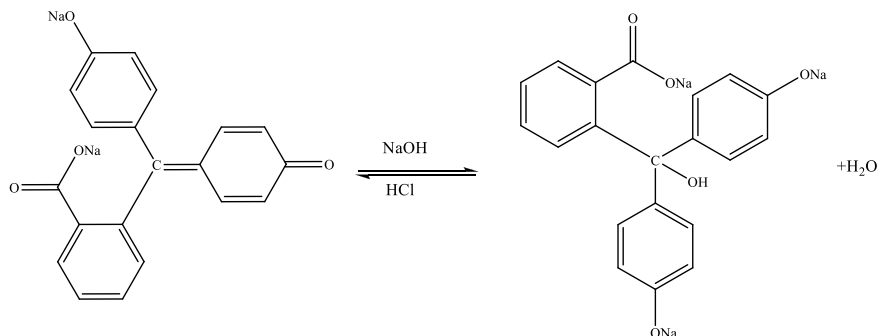
Фенолфталеїн – однокольоровий кислотно-основний індикатор. У кислому і нейтральному середовищі він знаходиться у знебарвленій лактоїонній формі. В лужному середовищі набуває малиново-червоний колір внаслідок утворення хіноїдної структури:



Безкольорова форма

форма з малиново-червоним
кольором

В сильно лужному середовищі ($\text{pH} > 12$) малиново-червоне забарвлення фенолфталеїну зникає в результаті утворення солі бензоїдної структури:



форма з малиново-
червоним кольором

безкольорова форма

Зона переходу фенолфталеїну рН 8,3-10,0, точка переходу – рН 9,4.

Приготуйте ряд буферних розчинів з інтервалом рН=0,2. Інтервал рН повинен охоплювати зону переходу фенолфталеїну. Для цього використовуйте буфер борна кислота – NaOH (0,1М); рН 8,0-10,2. Вихідні розчини 0,1М борної кислоти і 0,1н NaOH змішайте у певних пропорціях, доводячи об'єм розчину до 100 мл в мірній колбі, як вказано в таблиці 1.

Таблиця 1 – Борна кислота – NaOH буфер (0,1М)

рН	0,1н NaOH, мл	0,1М борна кислота, мл	рН	0,1н NaOH, мл	0,1М борна кислота, мл
8,0	3,9	50	9,2	26,4	50
8,2	6,0	50	9,4	32,1	50
8,4	8,6	50	9,6	36,9	50
8,6	11,8	50	9,8	40,6	50
8,8	15,8	50	10,0	43,7	50
9,0	20,8	50	10,2	46,2	50

Значення рН отриманих буферних розчинів контролюйте за допомогою рН-метра.

В 10 колб налейте по 40 мл приготовлених буферних розчинів з рН 8,0-10,2 з інтервалом рН 0,2. Додайте в кожен колбу по 0,2-0,5 мл фенолфталеїну, перемішайте і дайте постояти 10-15 хвилин для встановлення рівноваги. Одну із сумішей налейте в кювету і підберіть довжину хвилі, при якій спостерігається максимальна оптична густина. Це довжина хвилі 500-560 нм (або зелений світлофільтр). Визначте оптичну щільність для всіх приготовлених

розчинів. Кожне визначення повторіть 3-4 рази і знайдіть середнє значення. Із одержаних величин знайдіть D_{\max} . Заповніть таблицю 2. Таблиця 2 – Результати роботи.

№ п/п розчину	рН буферного розчину	Оптична щільність, D				$D_{\text{сер}}$	D_{max}	$\alpha = D_{\text{сер}} / D_{\text{max}}$	K_{HInd}
		1	2	3	4				
1	8,0								
2	8,2								

Розрахунки

Розрахувати на основі одержаних результатів:

1. Ступінь дисоціації:

$$\alpha = D_{\text{сер}} / D_{\text{max}}$$

2. Концентраційну константу дисоціації:

$$\lg K_{\text{HInd}} = \lg[\text{H}^+] + \lg[\alpha / (1-\alpha)]$$

або

$$\text{p}K_{\text{HInd}} = \text{pH} - \lg[\alpha / (1-\alpha)]$$

3. Термодинамічну константу дисоціації:

$$\lg K_{\text{HInd,d}} = \lg K_{\text{HInd}} \cdot \gamma_{\pm} = \lg K_{\text{HInd}} - 0,509 \sqrt{I} (1 + \sqrt{I})$$

Зробити висновки до роботи.

Лабораторна робота № 5

Тема: визначення константи іонізації одноосновної кислоти спектрофотометричним методом.

Мета: навчитись визначати спектрофотометричним методом константу іонізації бензойної кислоти.

Обладнання: спектрофотометр, рН – метр, піпетки на 1,5, 10мл; хімічні стакани на 50мл; мірні колби на 50мл та 100мл.

Реактиви: 1м розчин NaOH; 1м розчин HCl; вихідний $5 \cdot 10^{-4}$ М розчин бензойної кислоти; стандартні буферні розчини.

Контрольні запитання.

1. Сформулюйте основні положення теорії електролітичної дисоціації Ареніуса. Дайте визначення поняттям: ступінь дисоціації, константа дисоціації

- слабкого та сильного електроліту, pK .
2. Сформулюйте закон розведення Освальда. Чи застосовується цей закон до розчинів сильних електролітів?
 3. Що таке термодинамічна константа дисоціації? Як можна її визначити?
 4. Наведіть схему електролітичної дисоціації М.А. Ізмайлова
 5. Чому дорівнює загальна константа дисоціації електроліту за Ізмайловим?
 6. Як загальна константа дисоціації залежить від енергії сольватації іонів та молекул електроліту?

Завдання до роботи

1. Визначити аналітичну довжину хвилі для розчину бензойної кислоти.
2. Зняти спектр поглинання розчинів нейтральної молекули бензойної кислоти та її аніона
3. Розрахувати значення pK_a для досліджуемого розчину бензойної кислоти.

Експериментальна частина

Під **константою іонізації** розуміють константу, що визначає силу кислоти або основи. Традиційно такі константи називають константами дисоціації, що не зовсім вірно, так як іонізація це тільки частина явища дисоціації.

Константа іонізації показує співвідношення іонів, на які розпадається речовина, та не дисоційованих молекул при певному значенні pH розчину.

Практичне значення визначення константи іонізації:

1. Вказує умови виділення речовини з максимальним виходом (інтервал pH , де речовина менше всього іонізована);
2. Використовується для встановлення будови речовин;
3. Для підтвердження ідентичності двох речовин, що не мають температури плавлення.

Рівновага процесу іонізації (дисоціації) для різних кислот в загальному вигляді така:



Згідно закону діючих мас ця рівновага описується константою іонізації (K_a):

$$K_a = \frac{[H][A]}{[HA]}$$

Звідки

$$pK_a = pH + \lg [HA] - \lg [A], \quad (1.1)$$

де А – будь який аніон;

Р – від'ємний логарифм (- lg).

Ступінь іонізації речовини в розчині залежить від двох факторів: рН і рК.

Більш точним рівнянням для визначення K_a є рівняння, де використовується поняття не концентрації, а активності речовин, тому більш вірно:

$$K_a = a_{H^+} \cdot a_{A^-} / a_{HA}, \quad (1.2)$$

де a_{H^+} , a_{A^-} , a_{HA} - відповідно активності протона, аніона, та кислоти.

Рівняння (1.2) свідчить про те, що не всі частинки в розчині повністю вільні, відхилення від ідеального стану зростає зі збільшенням концентрації розчину.

В зв'язку з цим K_a розрахована за рівнянням 1.1 називається концентраційною, а за рівнянням 1.2 – термодинамічною. Концентраційна K_a змінюється при розбавленні розчину, K_a термодинамічна не залежить від концентрації.

При граничному розбавленні концентраційна константа стає рівною термодинамічній. Для одноосновних кислот та однокислотних основ різниця між двома константами зазвичай мала вже при 0,01М і зовсім не існує при 0,001М концентрації розчину.

Константи іонізації малі величини, тому використовують їх від'ємні логарифми (відомі як pK_a). Раніше для основ приводилось значення pK_b . Тепер їх перетворюють у величини pK_a , віднімаючи від від'ємного логарифму іонного добутку води (K_w) для відповідної температури. Так, для +20°С величина K_w дорівнює 14,17. Тоді для 20°С

$$pK_a + pK_b = 14,17.$$

Чим сильніше кислота, тим менше її pK_a , чим сильніше основа, тим більше її pK_a .

В тих випадках, коли кислота чи основа іонізовані в

розчині на 50%, значення рН розчину дорівнює величині pK_a кислоти чи основи.

Якщо кислота іонізована на 10% (основа на 90%), значення рН на одиницю нижче за величину pK_a . Якщо кислота іонізована на 90% (основа на 10%), значення рН на одиницю вище за величину pK_a . Коли кислота дисоційована вона на 1% , величина рН на 2 одиниці нижче за pK_a ; коли вона дисоційована на 0,1%, величина рН на 3 одиниці нижче за pK_a . Виходячи з цього, можна представити форму кривої нейтралізації кислоти (основи) при умові, що кислота середньої сили.

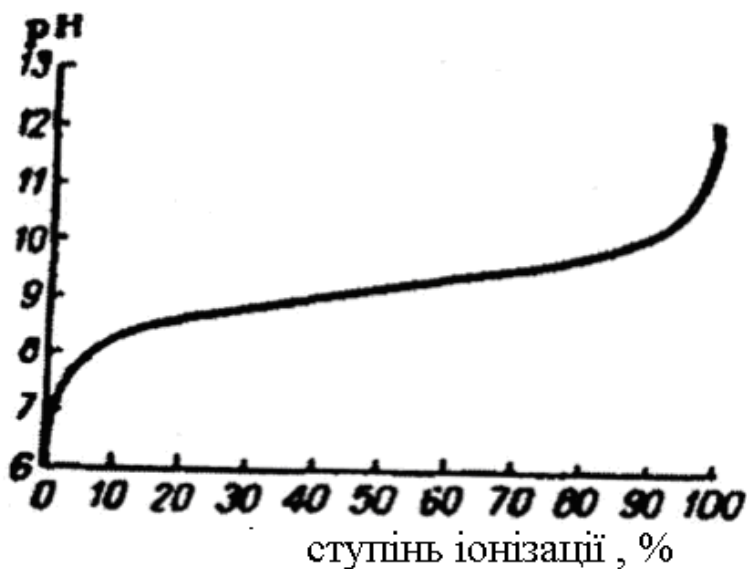


Рисунок 1 . Типова крива потенціометричного титрування борної кислоти ($pK_{a3}=9,3$ при $20^{\circ}C$).

Розрахунок кількості іонізованих форм

В табл. 1 вказаний відсотковий вміст (кислоти чи основи) іонізованої форми для різних значень рН та pK_a . Ці величини розраховують за рівнянням 1.3 для основ та рівнянням 1.4 для кислот.

Табл.1 Розрахунки відсотка іонізації, виходячи зі значення рK_a і рН.

Расчеты процента ионизации, исходя из значений рK_a и рН
(стр. 16)

рK _a - рН	Анион	Катион	рK _a - рН	Анион	Катион
-6,0	99,99990	0,0000999	+0,1	44,27	55,73
-5,0	99,99900	0,0009999	+0,2	38,68	61,32
-4,0	99,9900	0,0099990	+0,3	33,39	66,61
-3,5	99,968	0,0316	+0,4	28,47	71,53
-3,4	99,960	0,0398	+0,5	24,03	75,97
-3,3	99,950	0,0501	+0,6	20,07	79,93
-3,2	99,937	0,0630	+0,7	16,63	83,37
-3,1	99,921	0,0794	+0,8	13,70	86,30
-3,0	99,90	0,09991	+0,9	11,19	88,81
-2,9	99,87	0,1257	+1,0	9,09	90,91
-2,8	99,84	0,1582	+1,1	7,36	92,64
-2,7	99,80	0,1991	+1,2	5,93	94,07
-2,6	99,75	0,2505	+1,3	4,77	95,23
-2,5	99,68	0,3152	+1,4	3,83	96,17
-2,4	99,60	0,3966	+1,5	3,07	96,93
-2,3	99,50	0,4987	+1,6	2,450	97,55
-2,2	99,37	0,6270	+1,7	1,956	98,04
-2,1	99,21	0,7879	+1,8	1,560	98,44
-2,0	99,01	0,990	+1,9	1,243	98,76
-1,9	98,76	1,243	+2,0	0,990	99,01
-1,8	98,44	1,560	+2,1	0,7879	99,21
-1,7	98,04	1,956	+2,2	0,6270	99,37
-1,6	97,55	2,450	+2,3	0,4987	99,50
-1,5	96,93	3,07	+2,4	0,3966	99,60
-1,4	96,17	3,83	+2,5	0,3152	99,68
-1,3	95,23	4,77	+2,6	0,2505	99,75
-1,2	94,07	5,93	+2,7	0,1991	99,80
-1,1	92,64	7,36	+2,8	0,1582	99,84
-1,0	90,91	9,09	+2,9	0,1257	99,87
-0,9	88,81	11,19	+3,0	0,09991	99,90
-0,8	86,30	13,70	+3,1	0,0794	99,921
-0,7	83,37	16,63	+3,2	0,0630	99,937
-0,6	79,93	20,07	+3,3	0,0501	99,950
-0,5	75,97	24,03	+3,4	0,0398	99,960
-0,4	71,53	28,47	+3,5	0,0316	99,968
-0,3	66,61	33,39	+4,0	0,0099990	99,9900
-0,2	61,32	38,68	+5,0	0,0009999	99,99900
-0,1	55,73	44,27	+6,0	0,0000999	99,99990
0	50,00	50,00			

$$\alpha = 100 / (1 + 10^{(pH - pK_a)}) \quad (1.3)$$

$$\alpha = 100 / (1 + 10^{(pK_a - pH)}) \quad (1.4)$$

На основі цих рівнянь, рис.1 та табл.1 можна зробити

висновок про те, що мале змінення величини рН призводить до відчутного змінення величини α .

Спектрофотометричний метод визначення константи іонізації

Спектрофотометричний метод зручний для визначення констант малорозчинних сполук, а також для праці при дуже малих чи великих значеннях рН, коли скляний електрод дає похибки. Спектрофотометричний метод може бути використаним лише в тому випадку, коли речовина поглинає світло в ультрафіолетовій чи видимій області та максимуми поглинання відповідних іонних форм знаходяться на різних довжинах хвиль. Спектрофотометричне визначення завжди пов'язані з потенціометричними, так як спектральні виміри проводять у буферних розчинах, значення рН яких визначають потенціометричним методом.

Спектрофотометричний метод складається з наступних стадій:

а) приготування основного розчину і розбавлення його відповідними буферними розчинами;

б) знімання спектрів поглинання двох розчинів, кожний з яких містить тільки один вид частинок (іонів або молекул), що знаходяться в рівновазі;

в) вибір аналітичної довжини хвилі;

г) приблизне оцінювання величини pK_a ;

д) точне оцінювання величини pK_a .

Рівняння для визначення pK_a

Для визначення pK_a використовують рівняння:

$$pK_a = pH \pm \lg \frac{E_1 - E}{E - E_m} \quad (1.5)$$

де E_1 - коефіцієнт екстинції іону;

E_m - коефіцієнт екстинції нейтральної молекули;

E - Коефіцієнт екстинції суміші іону та нейтральної молекули при аналітичній довжині хвилі.

Коефіцієнт екстинції (E) змінюється зі зміненням рН розчину, тому для рішення рівняння використовують значення рН ряду розчинів з різним ступенем іонізації. Замість коефіцієнта екстинції

можна в рівнянні 1.5 використовувати оптичну густину (d) при умові використання розчинів однакової концентрації та товщини шару в кюветах. Тоді рівняння для визначення pK_a можна записати так:

1. якщо функціональна група, що визначається, кислота, тоді

а). при $d_1 > d_m$,

$$pK_a = pH + \lg \frac{d_1 - d}{d - d_m} \quad (1.6 \text{ а})$$

б). при $d_1 < d_m$,

$$pK_a = pH + \lg \frac{d - d_1}{d_m - d} \quad (1.6 \text{ б})$$

2. якщо функціональна група, що визначається, основа, тоді

а). при $d_1 > d_m$

$$pK_a = pH + \lg \frac{d - d_m}{d_1 - d} \quad (1.7 \text{ а})$$

б). при $d_1 < d_m$

$$pK_a = pH + \lg \frac{d_m - d}{d - d_1} \quad (1.7 \text{ б})$$

Таким чином, цей метод визначення pK_a складається з вимірювання співвідношення концентрації іона до концентрації нейтральної молекули досліджуємої речовини, що розчинена в серії розчинів з **точно** відомим значенням рН. Це визначення проводиться при аналітичній довжині хвилі, коли спостерігається найбільша різниця в значеннях оптичної густини іону та нейтральної молекули (наприклад, аналітична довжина хвилі 358 мкм на рис.2).

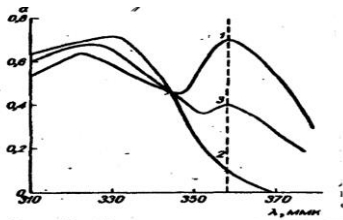


Рис.2 приклад визначення pK_a спектрофотометричним методом (аналітична довжина хвилі 358 мкм):

1 – крива поглинання аніона (рН = 8);

2 – крива поглинання нейтральної молекули (рН = 2);

3 – крива поглинання аніона і нейтральної молекули (рН = 5,5).

На рис.2 наведені результати визначення рК_а для кислоти. На аналітичній довжині хвилі розчин аніона має оптичну густину 0,700, розчин нейтральної молекули -- 0,105 і розчин суміші (при рН = 5,5) -- 0,395. Таким чином, рівняння 1,6 може бути вирішено для рН = 5,5.

Приготування вихідного розчину досліджуємої речовини.

Зручною концентрацією вихідного розчину є $5 \cdot 10^{-4}$ М, якщо речовина добре розчинна і коефіцієнт екстинції не дуже малий. Для покращення розчинності речовину кислого характеру можна розчинити в 0,005н розчині КОН (якщо є впевненість, що значення рК_а нижче 10). Якщо речовина основного характеру, то її можна розчинити в 0,005н розчині НСІ (якщо є впевненість, що значення рК_а вище 4). Для одержання вихідного концентрованого розчину можна використати спирт, але вміст спирту в кінцевому розчині не повинен перевищувати 1%.

Зняття спектрів поглинання розчинів нейтральної молекули і іона.

Якщо досліджуєма речовина – кислота, то необхідно зняти 2 спектри: спектр аніона і спектр нейтральної молекули. Для цього вихідний розчин розбавляють до концентрації 10^{-4} М 0,01н розчином хлоридної кислоти (НСІ) та 0,01н розчином гідроксиду натрію (NaOH), тобто приблизно до рН = 2 та рН = 12 відповідно. Далі заміряють оптичну густину на протязі всього спектра. **Спектр, що отримали в кислоті, представляє собою спектр нейтральної молекули; спектр, що отримали в лужному розчині, – спектр аніона.**

Для перевірки чистоти досліджуємих розчинів (тобто чи міститься в одному розчині домішка іншої частинки) знову знімають спектр досліджуємих частинок, але в 0,1н розчині НСІ і 0,1н розчині NaOH (тобто при значеннях рН = 1 і 13 відповідно). Якщо при цьому вимірюванні відхилення в показниках оптичної густини не перевищує 1%, то можна вважати, що обидва розчини містять частинки одного сорту. Якщо відхилення в показниках оптичної густини перевищує 1%, то необхідно

знімати спектри розчинів досліджуємих частинок при рН, значення якого знаходиться далі від точки нейтральності на одиницю.

Таким чином, при визначенні рК_а будь якої кислоти спектр її аніона повинен зніматись в розчині, рН якого не менш ніж на 2 одиниці вище за значення рК_а, а спектр нейтральної молекули в розчині, рН якого не менше ніж на 2 одиниці нижче за рК_а.

Якщо досліджуєма речовина – **основа**, то методика зняття спектрів аналогічна тій, що і для кислоти. В цьому випадку, **спектр одержаний в кислоті, відповідає спектру катіона, а спектр, одержаний в лужному розчині - спектру нейтральної молекули.**

Вибір аналітичної довжини хвилі

Ідеальною аналітичною довжиною хвилі є така довжина, на якій одна частинка дуже сильно поглинає світло, а інша – слабо.

Практично аналітичну довжину хвилі слід вибирати за таких умов:

а). максимум кривої поглинання однієї частинки знаходиться над мінімумом кривої поглинання іншої частинки;

б). максимум кривої поглинання однієї частинки знаходяться над максимумом іншої частинки за умови, що різниця в показниках оптичної густини обох частинок не менше чим 0,2;

в). максимум кривої поглинання однієї частинки знаходиться над скатом або плечем кривої поглинання другої частинки;

г). мінімум кривої поглинання однієї частинки знаходиться над мінімумом кривої поглинання іншої частинки.

На цій стадії визначення рК_а треба знову приготувати свіжі розчини із вихідного розчину і знову заміряти оптичну густину обох частинок при аналітичній довжині хвилі. **В результаті проведення цих вимірювань отримують величину d₁ і d₂, які використовують в розрахунках рК_а.**

На цій стадії визначення рК_а треба пересвідчитись, що концентрація розчину, що дорівнює 10⁻⁴М дійсно є найбільш

підходящою. Також на цій стадії визначення pK_a визначаються величини d_1 і d_m з найбільшою точністю.

Визначення приблизного значення pK_a

Вихідний розчин розбавляють, як було вказано вище, таким буферним розчином, в якому досліджуємою речовина була **б тільки частково іонізованою**. Ступінь іонізації речовини можна приблизно також оцінити, знаючи константи іонізації найбільш часто зустрічаючихся функціональних груп та вплив інших замісників в молекулі речовини на ці константи. На цій стадії визначення pK_a виміряють оптичну густину досліджуемого розчину та розраховують значення pK із відповідного рівняння (1.6 або 1.7).

Точне визначення величини pK_a

Використовуючи отримане вище приблизне значення pK_a , готують 7 буферних розчинів, значення pH яких чисельно рівні: $pK_a + 0$; $+0,2$; $+0,4$; $+0,6$; $-0,2$; $-0,4$; $-0,6$, відповідно. Після знімання спектрів поглинання цих розчинів одержують ряд, що складається з семи значень pK_a . Всі значення усереднюють. Похибка повинна складати $\pm 0,06$ одиниць. Якщо похибка більше, слід повторити вимірювання.

Експериментальна частина

а). Визначення аналітичної довжини хвилі

Перед початком (за добу) проведення лабораторної роботи бензойну кислоту слід перекристалізувати та висушити.

Приготуйте 100мл вихідного розчину бензойної кислоти концентрації $1 \cdot 10^{-3}M$.

Для знаходження аналітичної довжини хвилі відміряйте 5,0 мл вихідного розчину бензойної кислоти і додайте до нього 5,0мл 0,1н розчину хлоридної кислоти та розбавте водою до 50мл. Концентрація бензойної кислоти в розчині 0,01н HCl ($pH=2$) складе $0,0001M$ ($1 \cdot 10^{-4}M$). Виміряйте оптичну густину цього розчину в односантиметровій кюветі в інтервалі 200 – 350нм (через 10нм) з використанням в кюветі порівняння 0,01н розчину хлоридної кислоти. Знайдіть максимум поглинання розчину.

Далі відміряйте 5,0мл вихідного розчину бензойної кислоти додайте 5мл 1н розчину HCl і розбавте водою до 50мл.

Концентрація бензойної кислоти в розчині 0,1н HCl (рН=1) складе 0,0001М. Виміряйте оптичну густину цього розчину в односантиметровій кюветі в діапазоні 200 – 350нм (через 10нм) з використанням в кюветі порівняння 0,1н розчину HCl. Якщо величини оптичної густини розчинів в 0,1н HCl і 0,01н HCl при максимальному поглинанні відрізняються менше чим на 1%, **то цей максимум відповідає максимуму поглинання нейтральної молекули, тобто знайдена аналітична довжина і значення d_m .** Для знаходження оптичної густини поглинання аніона (d_i) необхідно одержати спектр двох розчинів бензойної кислоти з рН = 12 та рН = 13 в досліджуємому діапазоні хвиль 180 – 350нм. Для цього повторіть тіж самі розбавлення, що описані вище, але в першому випадку відміряйте 5,0мл 0,1н розчину NaOH, додайте 5,0мл вихідного розчину бензойної кислоти і розбавте розчин до 50мл водою. Одержаний розчин матиме рН12. В другому випадку додайте до 5,0мл бензойної кислоти 5,0мл 1н розчину NaOH і розбавте водою до 50мл. Одержаний розчин матиме рН = 13. В кюветі порівняння в першому випадку використайте розчин 0,01н NaOH, в другому – розчин 0,1н NaOH. **Розчини з рН = 13 не рекомендують залишати в кварцових кюветах більш ніж на 30 хвилин!** Якщо розходження величин оптичної густини поглинання 2 розчинів бензойної кислоти в лужному середовищі з різним значення рН на вибраній аналітичній довжині хвилі будуть менше 1%, а самі величини оптичної густини будуть значно вищими ніж у випадку з розчинами, що містять нейтральну молекулу, то можна зробити висновок:

1. Знайдена довжина хвилі дійсно може бути вибрана як аналітична довжина.

2. Спектр, знятий в лужних розчинах – це спектр аніона і знайдена величина оптичної густини на аналітичній хвилі є величиною d_i .

б). Визначення приблизного значення pK_a

Відберіть 5,0мл вихідного розчину бензойної кислоти і розбавте до 50мл $1 \cdot 10^{-4}$ М розчином HCl, підтримуючи точне значення рН 4,0 або 3,9. Контролюйте значення рН за допомогою рН – метра. В кюветі порівняння повинен знаходитись розчин HCl тієї концентрації і з тим же значенням рН, що і у досліджуємому розчині бензойної кислоти. Виміряйте оптичну

густину розчину бензойної кислоти при аналітичній довжині хвилі та розрахуйте приблизне значення pK_a за формулою 1.6.

в). Точне визначення величини pK_a

Використовуючи приблизне значення pK_a , визначить точне його значення за допомогою серії розчинів. Приготуйте 10 розчинів з концентрацією бензойної кислоти $1 \cdot 10^{-4}M$ десятикратним розбавленням вихідного розчину бензойної кислоти відповідним буферним розчином, таким чином, щоб утворені розчини створювали серію зі значеннями pH, які рівномірно розподілені в інтервалі 2-ох одиниць pH. А саме, на одиницю вище і на одиницю нище за значення pH, яке приблизно дорівнює значення pK_a :

-1; -0,8; -0,6; -0,4; -0,2 pK_a +0,2; +0,4; +0,6; +0,8 +1,0

Значення pH повинно в кожному розчині із серії контролюватись за допомогою pH – метра. В кюветі порівняння повинні знаходитись розчини з таким же значенням pH як і у серії, що теж потрібно контролювати за допомогою pH – метра. Значення pH і оптичної густини кожного з 10 розчинів занесіть у таблицю.

Табл.2 визначення константи іонізації бензойної кислоти.

pH розчину	Оптична густина розчину, d	$d_1 - d$	$d - d_m$	$\lg d_1 - d / d - d_m$	pK_a (сума відповідних чисел із стобчиків 1 та 5)
1	2	3	4	5	6

Розрахунки

Визначить pK_a для кожного з 10 розчинів згідно з рівнянням 1.6:

$$pK_a = pH + \lg d_1 - d / d - d_m$$

Отримані результати занесіть у табл.2. Визначить середнє значення та відхилення від нього. Для цього кожне значення pK_a перетворіть в антилогарифм і знайдіть середнє

значення всіх антилогарифмів. Середнє значення антилогарифмів перетворить у логарифм, який і буде правильною середньою величиною рK_a.

Наприклад, візьміть 3 величини рK_a: 2,10; 2,80; 2,50. Знайдемо їх антилогарифми:

$$1. 10^{2,10} = 126$$

$$2. 10^{2,80} = 631$$

$$3. 10^{2,5} = 316$$

Середнє значення

$$126 + 631 + 316 / 3 = 357,67$$

Знаходимо за цим середнім значенням рK_a(середнє):

$$pK_a = -\lg 357,67 = 2,55$$

Таким чином, середнє значення рK_a = 2,55. Далі розраховуємо відхилення від середнього значення. Для цього знаходимо найбільше відхилення значення рK_a в досліджуємії серії розчинів від знайденої середньої величини рK_a

Кінцевий результат: рK_a середнє ± знайдене найбільше відхилення. Зробіть висновки до роботи окремим реченням.

2. ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Електропровідність розчину електроліту — це його здатність проводити електричний струм під дією електричної напруги. У розчинах електролітів електричний струм переноситься за рахунок переміщення іонів (провідники II роду). Електропровідність — це величина обернена до опору:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}; \quad (2,1)$$

$$[L] = \text{См} \text{ або } \text{Ом}^{-1};$$

де L - електропровідність, R, ρ - відповідно опір розчину, питомий опір розчину, S - проща поперечного перерізу, l - довжина провідника.

Величина, обернена до питомого опору, називається **питомою електропровідністю**:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}; \quad (2,2)$$

$$[\chi] = \text{См} / \text{м} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$$

де — питома електропровідність.

Питома електропровідність — це електропровідність 1 м^3 розчину, який знаходиться між електродами площею 1 м^2 , розташованими на відстані 1 м один від одного.

Питома електропровідність залежить від природи електроліту, температури, концентрації іонів у розчині:

$$\chi = c \cdot \alpha \cdot F(u_+ + u_-), \quad (2.3)$$

де c — концентрація електроліту моль/л, α — ступінь дисоціації електроліту, F — число Фарадея, u_+, u_- абсолютні швидкості катіонів та аніонів.

З підвищенням температури питома електропровідність зменшується. Причина — зменшення в'язкості середовища (внаслідок чого зростає швидкість руху іонів) та підвищення ступеню іонізації.

При розведенні концентрованих розчинів χ спочатку зростає за рахунок послаблення міжіонних електростатичних сил (у випадку сильних електролітів) і збільшення ступеня іонізації (у випадку слабких електролітів). Подальше розведення призводить до зменшення загальної концентрації іонів у розчині, внаслідок чого електропровідність зменшується.

Окрім питомої електропровідності, застосовується ще один параметр для характеристики електричних властивостей розчинів — **еквівалентна електропровідність** λ_v .

Еквівалентна електропровідність — це електропровідність розчину, який містить 1 кг — екв. електроліту, розташованого між двома електродами площею $S = 1 \text{ м}^2$, відстань між якими $l = 1 \text{ м}$.

Очевидно, що між параметрами χ і λ_v існує зв'язок:

$$\lambda_v = \frac{\chi}{C}; \quad [\lambda_v] = \text{см} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1} \text{екв}^{-1} \quad (2.4)$$

Якщо між електродами, що мають площу $S = 1 \text{ м}^2$ і розташовані на відстані $l = 1 \text{ м}$, розмістити розчин одно-нормального електроліту ($c_N = 1 \text{ Н}$), то виконується співвідношення:

$$\lambda = \frac{\chi}{C} \cdot 1000 \quad (2.5)$$

Коли концентрація виражається в одиницях моль/л,

використовують поняття **молярної електричної провідності** λ_c . Взаємозв'язок між молярною та еквівалентною електропровідністю виражається рівнянням:

$$\lambda_v = \frac{\lambda_c}{|Z_+| \cdot \nu_+}; \quad \lambda_v = \frac{\lambda_c}{|Z_-| \cdot \nu_-}, \quad (2.5a)$$

де Z_+ та Z_- – величини зарядів катіонів та аніонів, що утворились при дисоціації молекули; ν_+ та ν_- – число катіонів і аніонів, що утворилось.

Еквівалентну електропровідність можна розглядати і як функцію розведення V .

Розведення — це об'єм розчину, який містить 1 екв. електроліту:

$$V = \frac{1}{C_N} \quad (2.6)$$

При додаванні великої кількості розчинника еквівалентна електропровідність за рахунок повної дисоціації зростає і досягає максимального значення λ_∞ .

Цю величину називають **граничною еквівалентною електропровідністю при нескінченному розведенні**

$$\lambda_\infty = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-} \quad (2.7)$$

Це математичний запис **закону незалежного руху іонів Кольрауша**: при нескінченному розведенні розчину електроліту іони рухаються незалежно один від одного, а електрична провідність його складається з електропровідності, обумовленої кожним з видів іонів.

Для розчинів сильних електролітів вводять поняття **коефіцієнта електропровідності** f_λ :

$$f_\lambda = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \quad (2.8)$$

Параметр f_λ за своїм фізичним змістом близький до поняття ступеня дисоціації слабких електролітів:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \quad (2.9)$$

Визначивши дослідним шляхом питому електропровідність

χ можна розраховувати згідно рівняння (2.5) еквівалентну електропровідність λ_v , а також ступінь дисоціації (2.9) та константу дисоціації слабкого електроліту:

$$\kappa_{\text{дис.}} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (2.10)$$

$$\kappa_{\text{дис.}} = \frac{\lambda_v^2 \cdot c}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)} \quad (2.11)$$

Лабораторна робота №6

Тема: Електропровідність розчинів

Мета: визначення концентрації розчину методом кондуктометричного титрування, визначення ступеню і константи дисоціації слабкого електроліту за електропровідністю розчину.

Прилади і реактиви: кондуктометр, піпетки на 50 мл, стакани, бюретки, штатив, мікрокалькулятор, розчини: слабкого електроліту (0,1 н CH_3COOH , HCOOH , NH_4OH); сильного електроліту (1 н NaOH або KOH ; 1 н H_2SO_4 або HCl); 0,001 н KCl .

Контрольні запитання

1. Що таке електрична провідність, питома електрична провідність, молярна електрична провідність, еквівалентна електрична провідність. Який між ними зв'язок?
2. Зобразіть графік залежності питомої електричної провідності від концентрації для розчинів сильних і слабких електролітів та поясніть хід кривих.
3. Зобразіть графік залежності молярної електричної провідності від концентрації для розчинів сильних і слабких електролітів та поясніть хід кривих.
4. Що таке гранична еквівалентна електропровідність при нескінченному розведенні? Закон Кольрауша.
5. Як визначають ступінь та константу дисоціації слабкого електроліту кондуктометричним методом?
6. Зробіть графічно та поясніть хід кривих кондуктометричного кислотно-основного титрування.

Завдання до роботи:

1. Відградувати кондуктометр, застосовуючи в якості еталону KCl відомої концентрації.
2. Відтитрувати розчин кислоти (лугу) титрованим розчином лугу (кислоти), вимірюючи електропровідність розчину.
3. Побудувати графік залежності питомої електропровідності від об'єму доданого реагенту. Знайти концентрацію досліджуваного розчину.
4. Визначити питому і еквівалентну електропровідність для розчинів різної концентрації.
5. Розрахувати ступінь дисоціації і константу дисоціації електроліту.
6. Побудувати графік залежності χ і λ_v від концентрації.

Експериментальна частина

1. Визначення точної концентрації розчину слабого електроліту методом кондуктометричного титрування;

Одержати завдання (назву слабого електроліту) і розчин слабого електроліту (0,1 н мурашиної кислоти, оцтової кислоти, гідроксиду амонію).

Увімкніть кондуктометр і відкалібруйте його за допомогою еталонного розчину 0,001 н KCl, питома електропровідність цього розчину $\chi = 0,0148 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ при 25⁰C.

Методом кондуктометричного титрування визначити точну концентрацію розчину слабого електроліту. Для цього піпеткою наберіть 50 мл розчину слабого електроліту і виміряйте його електропровідність. До цього розчину із бюретки прилийте по 0,1 мл розчин реагента (1 н NaOH, КОН або 1 н HCl, H₂SO₄), перемішуючи розчин і вимірюючи питому електропровідність.

Дані вимірювань занести в таблицю

№ п/п	Об'єм досліджуваного розчину, мл	Об'єм доданого реагента, мл	Питома електропровідність $\rho - \text{ну}, \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$
-------	----------------------------------	-----------------------------	--

Побудувати графік залежності питомої електропровідності від об'єму прилитого реагенту, знайти еквівалентну точку і обчислити точну концентрацію розчину слабого електроліту.

2. Визначення електропровідності розчинів слабого електроліту відомих концентрацій, розрахунок ступеню дисоціації слабого електроліту

Відміряти в стакан піпеткою 100 мл досліджуваного розчину слабого електроліту і виміряти питому електропровідність. Потім розбавити цей розчин в два рази: відібрати в стакан 50 мл і додати за допомогою другої піпетки 50 мл дистильованої води. Перемішати розчин і виміряти питому електропровідність одержаного $\frac{C}{2}$ н розчину.

Знову піпеткою відібрати 50 мл розчину і додати другою піпеткою 50 мл дистильованої води, перемішати і виміряти питому електропровідність одержаного $\frac{C}{4}$ н розчину.

Продовжити розбавлення розчину і виміряти питому електропровідність послідовно одержаних розчинів з концентраціями $\frac{C}{8}, \frac{C}{16}, \frac{C}{32}, \frac{C}{64}, \frac{C}{128}$.

Закінчивши вимірювання, виключити кондуктометр.

Розрахувати еквівалентну електропровідність за формулою:

$$\lambda_v = \frac{\chi}{C} \cdot 10^{-3}$$

Потім обчислити ступінь дисоціації за формулою:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

і константу дисоціації за формулою:

$$K_\partial = \frac{c \cdot \lambda_v^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)}$$

Обчислити середнє значення K_∂ .

Дані занести в таблицю.

С (Н)	$\chi, \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$	$\lambda_v \text{ м}^2/\text{ Ом} \cdot \text{ г-екв}$	α	K_∂

Побудувати графік залежності ступеню дисоціації від концентрації розчину.

Зробити висновок до роботи.

Лабораторна робота №7

Тема: кондуктометричне титрування розчину барію хлориду розчином натрію сульфату.

Мета: визначити концентрацію барію хлориду кондуктометричним методом.

Обладнання: колби на 150-200 мл, мірні колби на 100 та 200 мл, піпетки, бюретки на 10 мл, кондуктометр, магнітна мішалка.

Матеріали та реактиви: 0,1 н розчин BaCl_2 (для приготування робочого розчину з концентрацією 0,001 н); 0,1 н розчин Na_2SO_4 (для приготування робочого розчину з концентрацією 0,01 н); спирт.

Контрольні запитання:

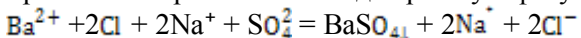
1. Які властивості розчинів електролітів досліджують за допомогою метода вимірювання електропровідності?
2. Які реакції використовують для кількісного визначення речовин методом кондуктометричного титрування?
3. Наведіть приклади та поясніть хід кривих кондуктометричного титрування : а) сильної кислоти лугом; б) слабкої кислоти лугом; в) суміші слабкої та сильної кислоти лугом; г) нітрату срібла хлоридом барію.
4. Чому метод кондуктометричного титрування має обмежене застосування?
5. Які переваги має високочастотне титрування порівняно з кондуктометричним? Який характер має крива при високочастотному титруванні?

Завдання до роботи:

1. Провести кондуктометричне титрування розчину барію хлориду розчином натрію сульфату.
2. Одержати криву кондуктометричного титрування.
3. Розрахувати концентрацію розчину, що титрують.

Метод кондуктометричного титрування застосовують до реакцій осадження, якщо осадження протікає швидко, а осад, що утворюється, важкорозчинний (добуток розчинності L для солей типу KA повинен бути меншим за $2,5 \cdot 10^{-5}$, а для типу K_2A меншим за $2,5 \cdot 10^{-7}$) та не адсорбує іони, що приймають участь в реакції. При

взаємодії розчинів барію хлориду і натрію сульфату утворюється практично нерозчинний осад барію сульфату ($L^{25^\circ} = 1,08 \cdot 10^{-10}$).



Іони барію замінюються іонами натрію, що приймають участь в електропровідності розчину. Електропровідність досліджуємої системи під час титрування до точки еквівалентності зменшується, тому що абсолютна швидкість і відповідно рухливість іонів натрію ($L_{\text{Na}^+} = 50,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-екв}^{-1}$) менше, ніж іонів барію ($L_{\text{Ba}^{2+}} = 63,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-екв}^{-1}$) та зменшується іонна концентрація в зв'язку зі збільшенням загального об'єму розчину. Після досягнення точки еквівалентності (коли всі іони барію перейдуть в осад) електропровідність досліджуємої системи при подальшому додаванні розчину натрію сульфату збільшується за рахунок зростання іонної концентрації.

Експериментальна частина

Підготуйте кондуктометр до роботи згідно інструкції. Приготуйте робочі розчини барію хлориду з концентрацією 0,001 н та натрію сульфату з концентрацією 0,01 н. Залийте 30-40 мл розчину барію хлориду у стакан для титрування, додавши 5-7 крапель етилового спирту, з метою збільшення швидкості випадіння осаду (зменшення розчинності) та зниження адсорбційної властивості осаду. В бюретку на 10 мл залийте 0,01 н розчин натрію сульфату. Помістіть 0,001 н розчин барію хлориду на магнітну мішалку, опустіть в нього електроди і, ретельно перемішуючи, почніть титрувати 0,01 н розчином натрію сульфату. Приливайте невеликі порції (0,1мл) 0,01 н розчину натрію сульфату в титруєий 0,001 н розчину барю хлориду і виміряйте питому електропровідність розчину після кожної порції титранту, до тих пір, поки не отримаєте на кривій кондуктометричного титрування дві гілки. Це значить, що після досягнення точки еквівалентності, додайте ще 5-7 порцій (по 0,1мл) 0,01 н розчину натрію сульфату.

Побудуйте криву кондуктометричного титрування досліджуємої системи в координатах питома електропровідність розчину – об'єм доданого титранту. Знайдіть на графіку точку еквівалентності та розрахуйте концентрацію титруємого розчину та об'єм барію хлориду, що був використаний при титруванні.

Зробіть висновок до роботи.

Лабораторна робота №8

Тема: визначення розчинності важкорозчинної солі у воді за електропровідністю розчину при різних температурах.

Мета: розрахувати розчинність важкорозчинної солі у воді за електропровідністю розчину та показати вплив температури на електропровідність.

Обладнання: колби на 150-200 мл, піпетки, хімічні стакани на 50, 100 мл; водяна баня, термометр, фільтри, кондуктометр, терези.

Матеріали і реактиви: кристалічна важкорозчинна сіль, двічі перегнана та прокип'ячена дистильована вода.

Контрольні запитання:

Які властивості розчинів електролітів вивчаються за даними вимірюваннями електропровідності?

1. Як експериментально визначають розчинність важкорозчинної солі за даними вимірювання електропровідності?
2. Що називається абсолютною рухливістю іонів? Яка розмірність цієї величини?
3. Від яких факторів залежить рухливість іонів?
4. Як впливає температура на електропровідність?

Завдання до роботи:

1. Виміряти питому електропровідність дистильованої води і розчину важкорозчинної солі при кімнатній температурі та температурі, що на 10°C вище кімнатної.
2. Розрахувати добуток розчинності солі при різних температурах та розчинність солі при різних температурах.

Електропровідність розчинів електролітів збільшується з підвищенням температури. Гранічна рухливість для більшості іонів у водному розчині при 100°C у 5-6 разів більша, ніж при 0°C . Така залежність обумовлена, головним чином, зменшенням вязкості води при підвищенні температури. При цьому знижується електрофоретичне гальмування, а електропровідність збільшується. Одночасно з підвищенням температури розчинника зменшується його діелектрична проникливість, що призводить до зниження ступеню дисоціації слабких електролітів та зростання релаксаційного гальмування сильних електролітів. Наслідком цього є зниження електропровідності розчинів. Але це

друге явище вносить досить незначні зміни в електропровідність. Тому взагалі з підвищенням температури електропровідність зростає. Температурну залежність електропровідності можна представити рівнянням виду:

$$\lambda_T = a + bT + cT^2$$

де a, b, c – емпіричні коефіцієнти.

Експериментальна частина

Підготуйте до роботи кондуктометр згідно інструкції. Для проведення лабораторної роботи повинна бути підготовлена дистильована вода. Використовуйте двічі перегнану та прокип'ячену безпосередньо перед проведенням роботи дистильовану воду зі значенням питомої електропровідності $\chi_{H_2O} < 2 \cdot 10^6 \text{ см} \cdot \text{см}^{-1}$. Для приготування насиченого розчину важкорозчинної солі розітріть наважку солі в ступці. Перенесіть наважку в конічну колбу і 2-3 рази промийте підготовленою дистильованою водою для видалення легкорозчинних домішок. Відміту сіль залийте 100 мл підготовленої дистильованої води та щільно закрийте колбу корком і перемішуйте її безперервно на протязі 20 хвилин. Отриману суспензію профільтруйте через фільтр, а осад використайте для приготування насиченого розчину. Ще раз приготуйте такий же насичений розчин, як і попередій (всі процедури, що описані вище повторіть). Отриману суспензію **профільтруйте через осад**, залишений на фільтрі. Таке фільтрування попереджує утворення пересиченого розчину важкорозчинної солі. Злийте отриманий розчин солі у стакан для вимірювання електропровідності, опустіть електрод кондуктометра та запишіть показання кондуктометра. Помістіть досліджуємий розчин у водяну баню і витримайте його 10-15 хвилин при температурі, що вище кімнатної на 10°C . Після цього знову зам'яйте електропровідність розчину. Електропровідність дистильованої води також виміряйте при двох температурах проведення досліду.

Розрахунки

На основі отриманих результатів розрахувати:

1. **розчинність солі** по значенням питомої електропровідності для двох температур:

$$C = \frac{1000 \cdot (\chi_2 - \chi_1)}{\lambda_\infty}$$

де C – концентрація (активність) насиченого розчину

важкорозчинної солі, [г-екв / л]

κ_2 - питома електропровідність розчину солі;

κ_1 - питома електропровідність води;

$\lambda_{\infty} = \lambda_v$ - еквівалента електропровідність розчину важкорозчинної солі.

Еквівалента електропровідність розчину солі λ_v може бути прирівняною до λ_{∞} цієї солі в зв'язку з дуже малою розчинністю.

Значення $\lambda_{\infty} = l_+ + l_-$ для конкретної солі знаходиться з довідникових таблиць.

2. Добуток розчинності солі для двох температур:

Для солі $K_{v+} A_{v-}$ добуток розчинності дорівнює:

$$L = a_K^{v+} \cdot a_A^{v-} \approx C_A^{v+} \cdot C_A^{v-}$$

де v_+ , v_- - заряд катіону і аніону; a_K , C_K ; a_A , C_A - їх активності та концентрації.

Концентрація солі, що розрахована за формулою в п.1 може бути прирівняна до активності, тому що відсутні в розчині інші іони і розчинність дуже мала.

Добуток рочинності, наприклад, для 1-1 зарядного електроліту

$$L = C^2$$

Результати занесіть у таблицю і зробіть висновок.

Температура, Т	вода	сіль		
	Питома ел-ність,	Питома ел-ність,	розчинність	ДР
T ₁				
T ₂				

3. Електрохімія Рівноважні електрохімічні процеси

Електрохімія, як складова частина фізичної хімії, вивчає процеси які відбуваються на межі розподілу фаз, які здатні обмінюватися зарядженими частинками. Перехід заряджених

частинок з однієї фази в іншу обумовлює виникнення так званого стрибка потенціалу у подвійному електричному шарі, який розташований поблизу поверхні розподілу фаз. Така ситуація на межі розподілу фаз дозволяє говорити про існування певного електричного поля у цій зоні, яке впливає на хімічні процеси які тут відбуваються. Ці процеси, у свою чергу, можуть змінити величину стрибка потенціалу. Обидва вони пов'язані між собою та обумовлюють встановлення певного стану системи, яке певною мірою можна вважати рівноважним.

Розглянемо деякі властивості рівноважного стану та основні характеристики, притаманні цьому стану електрохімічної системи.

3.1. Міжфазні стрибки потенціалу. Поняття електродного потенціалу.

Якщо розмістити деякий метал у воді або розчині, який містить іони даного металу, то на поверхні розподілу фаз виникає **подвійний електричний шар (ПЕШ)**, що обумовлює виникнення **міжфазного стрибка потенціалу**. Розглянемо основні причини його формування. Це, по-перше, поверхнева дисоціація, яка забезпечує перехід іонів із металу в розчин, і навпаки, по-друге, адсорбція частинок на поверхні розподілу фаз.

У стані динамічної рівноваги між металом та розчином встановлюється певна різниця потенціалів, характер зміни якої у межах ПЕШ наведений на рис. 1. Можна виділити дві частини у цьому шарі:

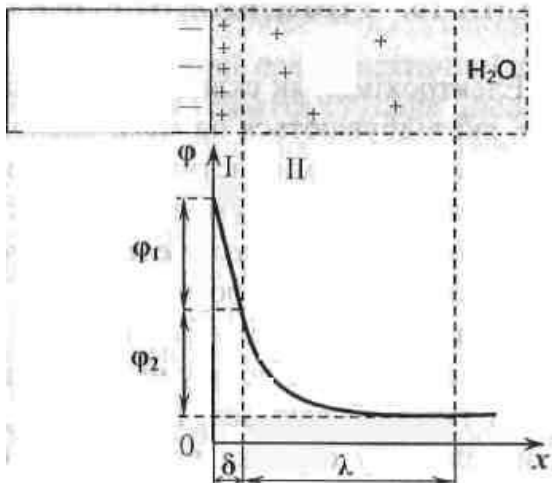


Рисунок 1. Будова ПЕШ:

1 - стисла частина ПЕШ (товщина шару δ), її ще називають **шаром Гельмгольца**. Цей шар подібний плоскому конденсатору, потенціал φ у цьому шарі змінюється лінійно;

2 - дифузна частина ПЕШ (товщина шару λ) - так званий **шар Гуї**; у межах цього шару потенціал змінюється за експонентою, а сам шар подібний до конденсатора, одна з обкладинок якого нібито «розмита».

Міжфазний стрибок потенціалів визначається сумою величин φ_1 та φ_2 :

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 \quad (3.1)$$

Величина та знак потенціалу визначаються тільки природою металу, концентрацією його іонів та температурою.

Електричне поле, яке виникає у ПЕШ, запобігає розчиненню металу. Коли у розчині досягається певна концентрація іонів, встановлюється динамічна рівновага, яку можна охарактеризувати швидкістю реакції обміну між металом та розчинником:



При цьому $U_{\text{окис}}$ характеризує швидкість процесу $\text{Me} = \text{Me}^{n+} + n\bar{e}$ окислення, а $U_{\text{відн}}$ - швидкість реакції відновлення $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}$. Для стану рівноваги характерна рівноважна різниця потенціалів між металом та розчином.

Слід відзначити, що подвійний електричний шар, який існує в розчині поблизу поверхні металу, не завжди дозволяє розкрити характер електрохімічних процесів, що відбуваються. Поняття подвійного електричного шару досить приблизне, воно є усередненням дійсного розподілу потенціалів, оскільки поверхня будь-якого металу - це не ідеальна геометрична поверхня. Вона складається з окремих іонів з конкретним просторово розподіленим електричним зарядом. Це, у свою чергу, обумовлює певну електрохімічну гетерогенність поверхні системи та спричиняє суттєві зміни у реальному характері перебігу електрохімічних процесів.

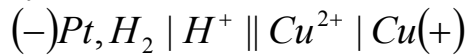
З іншого боку, аналогічні висновки можна зробити відносно розчину електроліту: розчин також не є однорідним у

електрохімічному розумінні, а складається з окремих частинок з дискретним електричним зарядом. Наслідком цього є неоднакові умови перебігу електрохімічних реакцій поблизу різних ділянок поверхні металу. Мікрополя тут різні, і це не дає можливості проаналізувати електрохімічну ситуацію з використанням ідеалізованих моделей.

Зупинимося на понятті **електродного потенціалу**. Подібних понять у теоретичній електрохімії декілька, кожне з них використовується при розв'язанні конкретних задач або при аналітично му опрацюванні результатів експерименту. Фізичний зміст поняття електродного потенціалу не змінюється, але залежно від базових положень кожне поняття має власні специфічні особливості. Розглянемо найбільш характерні поняття електродного потенціалу, які часто використовуються у теоретичних та практичних дослідженнях.

Стрибок потенціалів між поверхнею металу та розчином називають **абсолютним електродним потенціалом**. Виміряти його експериментально неможливо, оскільки не існує електрода порівняння з потенціалом, що дорівнює нулю. Для визначення величини абсолютного електродного потенціалу використовують умовні величини - **стандартні електродні потенціали**, визначені як потенціали електродів по відношенню до стандартного водневого електрода, коли активність іонів водню дорівнює одиниці. Потенціал стандартного водневого електрода позначається як $\varphi_{H^+ / H_2}^0, Pt$, його потенціал вважається рівним нулю при будь-яких температурах.

Для знаходження стандартного потенціалу металу, наприклад міді, складають гальванічний елемент, який містить даний метал та стандартний водневий електрод; схематично цей гальванічний елемент записується у вигляді:



Експериментально визначають ЕРС цього елемента. У ролі стандартного водневого електрода виступає чорнена пластинка з платини, занурена у розчин кислоти з активністю іонів водню, що дорівнює 1 ($\alpha_{H^+} = 1$ моль/л), та омивається воднем при тиску $P_{H_2} = 1$ атмосфера.

Негативний потенціал надається електроду, який у контакті з

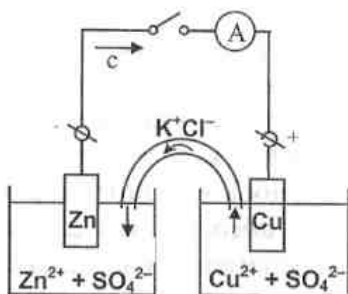
водневим електродом окислюється, а позитивний потенціал - електроду, іони якого відновлюються в конкретних умовах.

3.2 Гальванічний елемент Данієля-Якобі

Будь-який гальванічний елемент (електрохімічний елемент) - це система провідників різного виду, в яких за рахунок хімічних реакцій відбуваються перетворення хімічної енергії в електричну.

Схематичне зображення елемента Данієля-Якобі наведено на рис. 2.

Рисунок 2. Гальванічний елемент Данієля-Якобі.

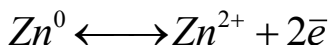


Цей елемент складається з мідної та цинкової пластинок, які занурені у сірчаноокислі розчини солей цих металів. Розчини з'єднані між собою сольовим містком KCl , який забезпечує іонну провідність та запобігає процесам дифузії між двома розчинами. Якщо замкнути зовнішній ланцюг, то починається перехід електронів у зовнішній ділянці та іонів - у внутрішній, тобто гальванічний елемент починає працювати. Він стає джерелом електричного струму.

Узагальнення експериментальних даних та аналіз роботи різноманітних електрохімічних елементів дозволяє зробити такий висновок.

В основі роботи будь-якого гальванічного елемента лежать окислювально-відновні реакції, які проходять окремо: на негативному електроді - окислення, на позитивному - відновлення.

Щодо гальванічного елемента Данієля-Якобі маємо наступне: на цинковому електроді, більш негативному (аноді), йде процес окислення за схемою:



На мідному електроді, більш позитивному (катоді) йде процес

рівняння Нернста

Це поняття можна вивести, використовуючи основні положення термодинаміки. Розглянемо гальванічний елемент, у якому проходять електрохімічні процеси при постійних значеннях тиску та температури. Використаємо рівняння Гіббса-Гельмгольца (розд. 3) та запишемо вираз для A'_{max} у вигляді $A'_{\text{max}} = n \cdot F \cdot E$; тоді рівняння Гіббса-Гельмгольца можна переписати:

$$n \cdot F \cdot E = -\Delta H + T \cdot n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (3.2.)$$

У фізичній хімії рівняння (3.2.) отримало назву рівняння Гіббса-Гельмгольца для гальванічного елемента. Тут n - число електронів, що беруть участь у окислювально-відновній реакції.

Величину в дужках $\beta = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ називають температурним коефіцієнтом ЕРС гальванічного елемента. Залежно від знака β в процесі роботи гальванічний елемент або поглинає енергію ($\beta > 0$), або виділяє її

($\beta < 0$), або працює за рахунок теплового ефекту хімічної реакції ($\beta = 0$).

Оскільки відомо, що

$$A' = -\Delta G = -\Delta H + T \cdot \Delta S = -\Delta H + T \cdot \left(\frac{\partial A'_{\text{MAX}}}{\partial T} \right)_P,$$

то, враховуючи вираз (3.2), можна записати наступні співвідношення:

$$\begin{cases} \Delta S = n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \\ \Delta H = -n \cdot F \cdot E + T \cdot n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \\ \ln K_a = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{n \cdot F \cdot E}{RT} \end{cases} \quad (3.3)$$

Для гальванічного елемента рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа можна записати у вигляді

$$-\Delta G = A'_{MAX} = RT \cdot \ln K_{\alpha} - RT \cdot \ln \Pi_{\alpha} - n \cdot F \cdot E, \quad (3.4)$$

звідки маємо

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_{\alpha} - \frac{RT}{nF} \ln \Pi_{\alpha} \quad (3.5)$$

Припустимо, що активності всіх речовин, які беруть участь у електро-хімічній реакції, дорівнюють 1. Тоді $\ln \Pi_{\alpha} = 0$. Введемо наступне позначення:

$$\frac{RT}{nF} \ln K_{\alpha} = E^0 \quad (3.6)$$

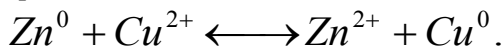
Тоді вираз (3.5) можна переписати так:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \Pi_{\alpha} \quad (3.7)$$

де

$$E^0 = \varphi_K^0 - \varphi_A^0$$

Повернемося до гальванічного елемента Даніеля-Якобі, в якому проходить хімічна реакція:



Кількість електронів, що беруть участь у окислювально-відновній реакції, $n = 2$, оскільки цинк залишає електрони, а мідь їх отримує. Тоді з рівняння (3.7) маємо:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu^0}}{a_{Zn^0} \cdot a_{Cu^{2+}}}. \quad (3.8)$$

Активності металів $a_{Zn^0} = a_{Cu^0} = 1$, і оскільки система гетерогенна, маємо очевидне співвідношення:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}. \quad (3.9)$$

Враховуючи наведене вище, для гальванічного елемента Даніеля-Якобі можна записати:

$$E = \left(\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} \right) - \left(\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \right). \quad (3.10)$$

У загальному випадку, коли $n_1 \neq n_2$, вираз для ЕРС записується у вигляді:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_K^{\frac{1}{n_2}}}{a_A^{\frac{1}{n_1}}}. \quad (3.11)$$

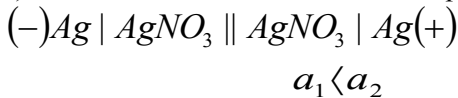
Останній вираз іноді називають рівнянням Нернста для ЕРС гальванічного елемента.

Електродний потенціал металу, який обмінюється з розчином іонами за рівнянням $Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$, у відповідності з рівнянням Нернста можна записати у вигляді:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me^0} = \varphi_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

Розглянемо два можливих варіанти визначення ЕРС гальванічного елемента.

а) ЕРС гальванічного елемента з переносом типу:



Очевидно, що для такого елемента:

$$E^0 = \varphi_K^0 - \varphi_A^0 = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 - \varphi_{Ag^+/Ag}^0 = 0, \quad (3.12)$$

і остаточно формула (3.11) приймає вигляд:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (3.13)$$

б) ЕРС гальванічного елемента без переносу типу:



Для такого елемента ЕРС визначиться за формулою:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (3.14)$$

3.4. Класифікація електродів

Розглянемо основні типи електродів, що зустрічаються в гальванічних елементах. Незалежно від типу електрода, його схематичне зображення однакове - ($\text{Me}^+ \mid \text{Me}$). Вертикальна риска показує межу розподілу фаз, зліва записують іон металу, справа - метал електрода. У подальших розділах домовимося записувати електродну реакцію у напрямі **процесу відновлення**.

Електроди першого роду. До цього типу електродів відносяться електроди, які складаються з металу (неметалу), зануреного у розчин, що містить тільки іони даного металу. Електродні потенціали електродів першого виду визначаються тільки іонами одного типу.

Розглянемо найбільш типові приклади електродів першого роду.

1. Мідний електрод $\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$

Потенціал цього електрода визначається за формулою:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (3.15)$$

Відзначимо, що потенціал такого електрода не залежить від активності аніонів, або, іншими словами, електрод є оборотним по відношенню до катіона.

2. Амальгамний кадмієвий електрод $\text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}(\text{Hg})$

Електродна реакція має вигляд: $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}^0$.

Потенціал такого електрода знаходять за формулою:

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}(\text{Hg})} = \varphi_{\text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}(\text{Hg})}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Cd}(\text{Hg})}}. \quad (3.16)$$

Характерною особливістю електрода є те, що його потенціал визначається не тільки активністю іонів Cd^{2+} у розчині, а й активністю Cd у амальгамі ($a_{\text{Cd}(\text{Hg})}$).

3. Газові електроди

Іноді до електродів першого виду відносять газові електроди, оборотні відносно катіона або аніона. Вони складаються з інертного металу, який перебуває одночасно у контакті з газом або з розчином, що містить іони даного газу. Типовими прикладами є водневий електрод та хлорний електрод.

На водневому електроді ($\text{H}^+ | \text{H}, \text{Pt}$) проходить реакція:

$$\text{H}^+ + 1\bar{e} = 1/2 \text{H}_2, \text{ а його потенціал при умові } \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = 0; \text{Ina} = 2,303 \lg a; \text{pH} = -\lg [a_{\text{H}^+}] \text{ p}_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм.}$$

визначається як:

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -\frac{2,303RT}{F} \text{pH}. \quad (3.17)$$

На хлорному електроді ($\text{Cl}^- | \text{Cl}_2, \text{Pt}$) проходить реакція $1/2 \text{Cl}_2 + 1e = \text{Cl}^-$, а його потенціал визначиться як:

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2, \text{Pt}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Cl}, \text{Pt}}^0 - \frac{RT}{F} \text{Ina}_{\text{Cl}^-}. \quad (3.18)$$

Потенціал хлорного електрода визначається активністю аніонів. На відміну від електродів, обернених відносно катіонів, потенціал хлорного електрода зменшується з підвищенням концентрації потенціалстворюючих іонів.

Електроди другого роду. До цього типу електродів відносять системи, які складаються з металу, покритого шаром важкорозчинної речовини (як правило - шаром солі цього металу), зануреним у розчин, який містить іони важкорозчинної солі.

Ці електроди одночасно оборотні відносно катіона та аніона. Характерними представниками цього типу електродів є хлорсрібний електрод та каломельний електрод. Розглянемо їх основні властивості.

1. Хлорсрібний електрод $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$

Цей електрод конструктивно складається зі срібної пластинки, яка покрита хлоридом срібла та розміщена у розчині хлориду калію. У цій системі проходить реакція відновлення іонів срібла:

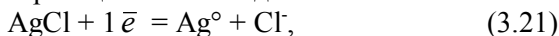


У свою чергу, ця реакція визначається концентрацією іонів срібла у насиченому розчині хлориду срібла та пов'язана з реакцією:



яка у свою чергу залежить від концентрації іонів хлору. Тому остаточно потенціал хлорсрібного електрода визначається концентрацією іонів хлориду калію.

Сумарна реакція має вигляд:



що підкреслює участь у роботі хлорсрібного електрода, катіонів та аніонів. Із рівняння (3.19) можна визначити потенціал хлорсрібного електрода:

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \text{In} a_{\text{Ag}^+} \quad (3.22)$$

Рівняння (3.20) дає можливість визначити такий самий потенціал у дещо іншому вигляді:

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \text{In} a_{\text{Cl}^-} \quad (3.23)$$

Два останніх вирази в узагальненому вигляді дають формулу:

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \text{In} DP_{\text{AgCl}}. \quad (3.24)$$

де DP_{AgCl} - добуток розчинностей AgCl .

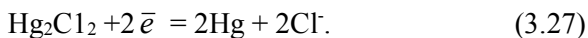
Слід відзначити, що величини для φ° у рівняннях для $\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}$ не збігаються, оскільки у першому випадку відповідають умові $a_{\text{Ag}^+} = 1$, а у другому - умові $a_{\text{Cl}^-} = 1$.

2. Каломельний електрод $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$

Робочий розчин цього електрода - хлорид калію, електрод - ртуть, покрита каломеллю Hg_2Cl_2 . За аналогією із хлорсрібним електродом можна записати окремі електродні реакції:



і сумарну реакцію



Відповідно, електродні потенціали можна подати у вигляді:
для реакції (3.25):

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{F} \text{In} a_{\text{Hg}^{2+}},$$

для реакції (3.26)

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}^0 - \frac{RT}{F} \text{In} a_{\text{Cl}^-}.$$

Нарешті, в узагальненому вигляді маємо:

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \text{In} \text{ДР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}. \quad (3.28)$$

де $\text{ДР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ - добуток розчинності каломелі Hg_2Cl_2 .

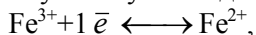
Окислювально-відновні (Red-Ox) електроди. Електроди цього типу за встановленою класифікацією належать до електродів третього виду, відмінною властивістю яких є те, що всі компоненти, які беруть участь у електрохімічній реакції, знаходяться в розчині. Інертний метал, який використовується у цих системах (як правило, платина), є лише резервуаром для електронів; безпосередньо в реакції він участі не бере.

Типовими представниками електродів третього виду є феро-фери електрод та хінгідронні електроди. Розглянемо їх особливості.

1. Феро-фери електроди $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$

Конструктивно цей електрод виконаний у вигляді платинованої пластинки, зануреної у розчин, що містить іони заліза різної валентності (наприклад, FeCl_3 та FeCl_2). Платинована пластинка здобуває певний потенціал внаслідок того, що іони заліза різної валентності перетворюються один в одного; при цьому вони або віддають електрони платинованій пластинці, або беруть їх від неї.

Електродна реакція записується у вигляді:



а електродний потенціал розраховується за формулою:

$$\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt} = \varphi_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \quad (3.29)$$

Стандартний потенціал $\varphi_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0$ відповідає умові $a_{Fe^{3+}} = a_{Fe^{2+}} = 1$.

2. Хінгідронні електроди $C_6H_4O_2$, $C_6H_4(OH)_2$, H^+ | Pt

Це найбільш складні електроди третього роду, вони використовуються на практиці для визначення кислотності розчинів. Щоб приготувати такий електрод, необхідно пластинку інертного металу занурити у розчин хінгідрону, який є еквімолекулярною сполукою хінону $C_6H_4O_2$ та гідрохінону $C_6H_4(OH)_2$.

Сумарну електродну реакцій можна записати у вигляді:



Маючи на увазі, що всі речовини, які беруть участь у хімічній реакції - тверді речовини, електродний потенціал можна визначити за допомогою рівняння

$$\varphi_{x.g.} = \varphi_{x.g.}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{C_6H_4O_2} \cdot a_{H^+}}{a_{C_6H_4(OH)_2}} = \varphi_{x.g.}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}, \quad (3.31)$$

або у скороченому вигляді, враховуючи, що гідрохінон у розчині є слабкою кислотою:

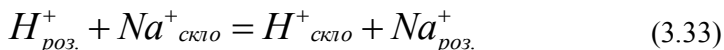
$$\varphi_{x.g.} = \varphi_{x.g.}^0 - 2,303 \frac{RT}{F} pH. \quad (3.32)$$

З останнього виразу випливає, що потенціал хінгідронного електрода визначається тільки активністю іонів водню.

Іон-селективні електроди. Типовим представником цього типу електродів є скляний електрод, конструктивно виконаний у вигляді скляної кульки, заповненої стандартним розчином, у який занурений хлорсрібний електрод. Схематично цей електрод має вигляд:



На поверхні скла проходить обернена реакція:



Потенціал скляного електрода визначається так:

$$\varphi_{скло} = \varphi_{скло}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{роз.} = \varphi_{скло}^0 - 2,303 \frac{RT}{F} pH \quad (3.34)$$

Лабораторна робота №9

Тема: визначення значення електрорушійної сили мідно-цинкового гальванічного елемента та визначення значення електродних потенціалів.

Мета: ознайомитись з методикою складання найпростіших гальванічних елементів, вимірювання їх ЕРС, а також електродних потенціалів відносно електродів порівняння; розрахувати електродні потенціали і ЕРС елемента Якобі-Данієля в залежності від різної активності електроліту.

Прилади і обладнання: прилад для вимірювання ЕРС, пластина із цинку, пластина із міді; хлорсрібний електрод; солевий міст; 5 хімічних стаканів на 50 мл; стакан хімічний на 500 мл; термометр; наждачний папір; гумові капіляри.

Реактиви: розчини: 1М та 0,01М $CuSO_4$; 1М та 0,01М, $ZnSO_4$; H_2O ; насичений розчин KCl (255г/л).

Контрольні запитання:

1. Наведіть та поясніть схему будови ПЕШ.
2. Охарактеризуйте поняття електродного потенціалу, стандартного електродного потенціалу. Наведіть формулу Нернста для потенціалу електрода.
3. Зобразіть будову гальванічного елемента Якобі-Данієля. Запишіть рівняння електродних реакцій, що проходять при його роботі. За якими ознаками класифікують гальванічні елементи?
4. Що називають електрорушійною силою (ЕРС) гальванічного елемента? Дайте термодинамічне виведення рівняння Нернста.
5. Як представити ЕРС гальванічного елемента через стрибки потенціалів на межі поділу фаз?
6. Охарактеризуйте електроди першого та другого роду (виду). Запишіть електродні реакції, що характерні для даних

електродів, та рівняння Нернста для визначення їх потенціалів.

Завдання до роботи:

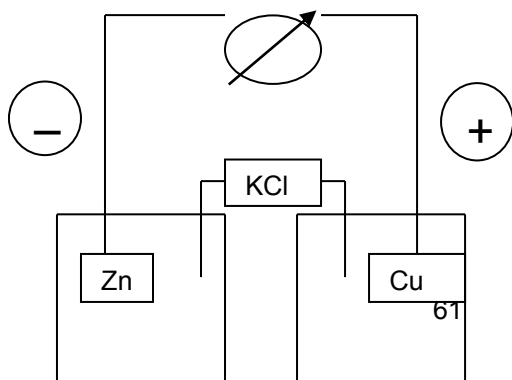
1. Зібрати мідно-цинковий гальванічний елемент Якобі-Данієля та виміряти його ЕРС при різній активності розчинів електролітів.
2. Порівняти експериментальне значення ЕРС гальванічного елемента з розраховано теоретично за рівнянням Нернста.
3. Виміряти значення електродних потенціалів мідного і цинкового електродів відносно хлорсрібного електроду.

Експериментальна частина

Частина 1. Визначення ЕРС елемента

Мідну і цинкову пластини металевих електродів ретельно зачистіть наждачним папером (кожну новим шматком), промийте спочатку проточною потім дистильованою водою, просушіть фільтрувальним папером. Заповніть насиченим розчином KCl (255г/л) тонкий гумовий або пласмасовий капіляр, закривши з обох кінців його пробками з фільтрувального паперу. Капіляр виконує роль сольового містку. Опустіть електроди у стакани з розчинами солей відповідних концентрацій (див.таблицю). При цьому Zn -пластину у розчин $ZnSO_4$, а Cu - пластину у розчин $CuSO_4$. З'єднайте стакани між собою сольовим містком.

Складіть гальванічний елемент Якобі-Данієля за електричною схемою:





Включіть вимірювальний прилад і, коли показники, встановляться, запишіть значення ЕРС в таблицю .

Концентрація моль/л		ЕРС В	CuSO ₄		ZnSO ₄		ЕРС по Нернсту, В	% розходж.
CuSO ₄	ZnSO ₄		m, моль/кг	γ± дов.	m, моль/кг	γ± дов.		
1	0,01		1,19	0,0388	0,01			
1	1		1,19	0,0388	1,19	0,0401		
0,01	1		0,01		1,19	0,040		
0,01	0,01		0,01		0,01			

Вимкніть вимірювальний прилад, витягніть електроди і сольовий місток зі стаканів, промийте їх дистильованою водою. Зачистіть металеві пластини електродів наждачним папером. Знову промийте їх водою та просушіть фільтрувальним папером. Опустіть пластини і сольовий місток в другу пару розчинів. Проведіть вимірювання ЕРС результати занесіть в таблицю.

Розрахунки

1. Наведіть схематичний запис елемента Якобі-Даніеля.
2. Напишіть рівняння електрохімічних реакцій, які протікають на електродах елемента Якобі-Даніеля в рівноважних умовах, і вирази електродних потенціалів у відповідності з рівнянням Нернста.
3. Складіть сумарну реакцію, яка протікає в елементі.
4. Напишіть рівняння Нернста для ЕРС елемента.
5. Перерахуйте концентрацію розчинів моль/л в концентрацію моль/1000г H₂O (моляльна концентрація m).
6. Враховуючи, що для даних розчинів електролітів загальна активність розчину електроліту дорівнює:

$$a = (a_{\pm})^{\nu} = (\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} \cdot m^{\nu} (\nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}})$$

де- a – загальна активність розчинів електролітів;

a_± - середня іонна активність розчинів електролітів;

m_{\pm} – середня іонна моляльність розчинів електролітів;

m - моляльна концентрація розчину електроліту;

γ_{\pm} - середній іонний коефіцієнт активності;

ν_{+} та ν_{-} - кількість катіонів та аніонів, що утворюються при дисоціації молекули електроліту;

розрахуйте загальну активність використаних розчинів електролітів за моляльною концентрацією та довідниковим значенням їх середнього іонного коефіцієнту активності.

$$a = \gamma_{\pm}^{\nu} \cdot m^{\nu} (\nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}})$$

Розрахуйте ЕРС елемента за рівнянням Нернста з використанням знайденої активності солей для 25°C.

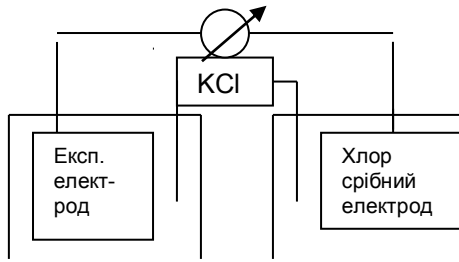
$$EPC = (\varphi^{0}_{Cu^{2+}/Cu^0} - \varphi^{0}_{Zn^{2+}/Zn^0}) + 0,059/2 \lg a_{CuSO_4} / a_{ZnSO_4}$$

Оцініть розходження експериментальних і теоретичних ЕРС. Зробіть висновки про вплив концентрації електролітів на ЕРС елемента Якобі-Даніеля.

Частина 2. Визначення потенціалів електродів.

В стакан ємністю 50 мл налейте 25-30мл насиченого розчину хлориду калію і опустіть в нього хлорсрібний електрод порівняння. Підготувати мідний і цинковий електрод до роботи, як було описано в частині 1. Визначте полярність електродів за таблицею стандартних електродних потенціалів.

Складіть гальванічний елемент за електричною схемою.



Включіть вимірювальний прилад і, коли встановиться показник запишіть значення ЕРС в таблицю.

Елемент	Конц-я, моль/л	ЕРС, В	Потенціал досл. ел-ду, В	Потенціал $Cl AgCl Ag$, В	Потен-л по Нернсту (теор.), В	% похибка

Ag/ AgCl/KCl// CuSO ₄ /Cu	1			0,222		
	0,01					
Zn/ ZnSO ₄ //KCl/ AgCl/Ag	1					
	0,01					

По черзі, міняючи досліджувані металеві електроди, виміряйте всі значення ЕРС при різних концентраціях солей, в які опускаються металеві електроди.

Заповніть таблицю.

Розрахунки

1. Наведіть схематичний запис досліджуваних гальванічних елементів.
2. Напишіть рівняння електрохімічних реакцій, які протікають на електродах.
3. Напишіть рівняння сумарних електрохімічних реакцій.
4. Визначте експериментальні значення електродних потенціалів, використовуючи той факт, що ЕРС будь-якого елемента є різницею електродних потенціалів:
 $E = E_+ - E_-$.
5. Розрахуйте за рівнянням Нернста потенціали досліджуваних електродів (див. частину 1) і порівняйте з експериментально одержаними даними.
6. Зробіть висновки про вплив активності електроліту на потенціали електрода.

Примітка до лабораторної роботи №9

Якщо в якості вимірювального приладу в лабораторній роботі використовується мультиметр, то послідовність дій при визначенні ЕРС наступні

1. Виміряти силу току в гальванічному елементі в мкА і перерахувати на значення в амперах:
 $1 \text{ мкА} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ А}$
2. Виміряти електричний опір в гальванічному елементі в кОм і перерахувати на значення в омах:
 $1 \text{ кОм} = 1 \cdot 10^3 \text{ Ом}$
3. Визначити напругу в елементі за знайденими значеннями сили току та опору:
 $U_1 = I \cdot R$

4. Виміряти максимальну напругу в гальванічному елементі U_2
5. Розрахунки ЕРС гальванічного елемента:
 $ЕРС = U_1 + U_2$

Лабораторна робота № 10

Тема: Вимірювання ЕРС окислювально-відновних елементів.

Мета: ознайомитись з методикою складання простіших гальванічних елементів, які містять окисно-відновні електроди, виміряти їх е.р.с. і електродні потенціали відносно електрода порівняння, а також вивчити вплив різних речовин на потенціали окисно-відновних електродів.

Прилади і обладнання: прилад для вимірювання е.р.с, хлорсрібний електрод порівняння, 2. електрода платинових, солевий міст (П-подібна скляна трубка Ø5 мл), стакан хімічний 50 мл - 2 шт., термометр, фільтрувальний папір. Реактиви: 20 мл HNO_3 конц., 10 мл H_2SO_4 конц., 50 мл KCl насич., 2 г CH_3COONa крист., 2 г $(NH_4)_2(COO)_2$ крист., 20 мл 30%-ного розчину H_2O_2 , 500 мл H_2O дист.

Контрольні запитання:

1. Охарактеризуйте прості Red-Ox електроди. Запишіть електродні реакції та рівняння Нернста для визначенн їх потенціалу.
2. Охарактеризуйте складні Red-Ox електроди. Запишіть електродні реакції та рівняння Нернста для визначенн їх потенціалу.
3. Дайте характеристику хінгідронного електрода. Запишіть електродні реакції та рівняння Нернста для визначенн їх потенціалу. Чому цей електрод не використовують при $pH > 8$.

Експериментальна частина

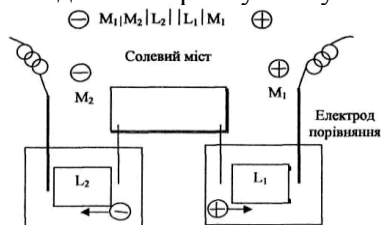
Частина I. Визначення ЕРС окислювально-відновного елемента.

Сольовий міст заповніть насиченим розчином хлориду калію і щільно закрийте з обох кінців пробками з фільтрувального паперу. По завданню викладача приготуйте в стаканах по 50 мл дві окисно-відновні системи.

Обидва платинові електроди витримайте 5 хв. в конц. HNO_3 , промийте проточною, потім дистильованою водою, просушіть фільтрувальним папером. Електроди опустіть в окислювально-відновні системи (розчини).

Визначте полярність клем вимірювального приладу по стандартному елементу Вестона. Користуючись довідником, визначте полярність двох досліджуваних окислювально-відновних електродів.

Складіть електричну схему і включіть вимірювальний прилад.



Промийте сольовий міст проточною, потім дистильованою водою, просушіть фільтрувальним папером.

Розрахунки

1. Наведіть схематичний запис досліджуваного гальванічного елемента.
2. Напишіть рівняння електрохімічних реакцій, які протікають на електродах, вирази електродних потенціалів у відповідності з рівнянням Нернста.
3. Складіть сумарну реакцію, яка протікає в елементі.
4. Напишіть рівняння Нернста для розрахунку ЕРС елемента.
5. Користуючись довідниковими даними, визначте стандартну ЕРС, досліджуваного елемента.
6. Розрахуйте константу рівноваги хімічної реакції, яка протікає в елементі, допустивши $K_a \neq f(T)$

Частина 2. Визначення потенціалів електродів

Кожний окисно-відновний електрод (півелемент) складається з інертного металу (Pt), зануреного в окисно-відновну систему (розчин, який містить окислену і відновлену форму одного і того ж елемента).

В даній роботі рекомендується використовувати наступні електроди:

Електрод №1 . $Fe^{3+}, Fe^{2+} / Pt$

Для приготування окисно-відновної системи необхідно змішати:

- 15 мл 0,1 М розчину $FeSO_4$ і 15 мл 0,001 М розчину $Fe(SO_4)_3$, приготовлених на 0,5 н сірчаній кислоті; або;
- 15 мл 0,1 М розчину $FeCl_2$ і 15 мл 0,001 М розчину, $FeCl_3$, приготовлених на 0,1 М хлоридній кислоті.

Електрод № 2. $Fe(CN)_6^{3-}; Fe(CN)_6^{4-} / Pt$

Для приготування окисно-відновної системи необхідно мішати:

- 15 мл 0,1 н розчину $Fe(CN)_6^{3-}$ і 15 мл 0,1 н розчину $Fe(CN)_6^{4-}$:

Електрод № 3. $H_2, H^+ / Pt$

Окислювально-відновна система приготовлена із 0,1 н розчину KI і розчиненого в ньому 0,001 г-екв/л кристалічного йоду. Об'єм системи - 30 мл.

Електрод № 4. $MnO_4, Mn^{2+}, H^+ / Pt$

Для приготування окисно-відновної системи необхідно змішати:

- 25 мл 0,1 М розчину $KMnO_4$ і 5 мл 0,001 М розчину $MnSO_4$ і додати 2-3 краплі концентрованої сульфатної кислоти.

Електрод № 5. $Co^{2+}, Co^{3+}, H^+ / Pt$

Для приготування окисно-відновної системи необхідно змішати:

- 25 мл 0,1 М розчину $CoCl_3$ і 5 мл 0,001 М розчину $CoCl_2$ і додати 1-2 краплі концентрованої сульфатної кислоти.

Електрод № 6. $NO_3^-, NO_2^-, H^+ / Pt$

Для приготування окисно-відновної системи необхідно змішати:

- 10 мл 0,1 н розчину $NaNO_3$ і 10 мл 0,1 н розчину $NaNO_2$ і додати 3-5 крапель концентрованої сульфатної кислоти.

Електрод № 7. $NO_3^-, NO_2^-, OH^- / Pt$

Для приготування окисно-відновної системи необхідно змішати:

- 10 мл 0,1 н розчину $NaNO_3$ і 10 мл 0,1 н розчину $NaNO_2$ і додати 1-2 кристалики KOH .

Експериментально потенціал будь-якого електрода може бути визначений лише по відношенню до електрода порівняння, потенціал якого стабільний з часом мало залежить від температури. Тому для визначення потенціалу кожного електрода необхідно виміряти е.р.с. гальванічного елемента, складеного із досліджуваного окислювально-відновного електрода і хлорсрібного електрода порівняння ($\varphi=+0,222V$).

Користуючись довідником, визначте полярність кожного із

досліджуваних окисно-відновних електродів по відношенню до хлорсрібного електрода порівняння. Складіть електричну схему (част.1) і включіть вимірювальний прилад. Отримані данні занесіть в таблицю

Елемент	ЕРС, В	Потенціал електрода, В		% розходження результатів
		експеримент.	теоретичний	

Розрахунки

Для кожного з двох гальванічних елементів:

1. Наведіть умовний запис елемента.
2. Визначте значення електродних потенціалів на основі

даних про ЕРС: $E = E_+ - E_-$

3. Напишіть рівняння електрохімічних реакцій, які протікають на електродах, і вирази потенціалів електродів у відповідності з рівнянням Нернста.
4. Розрахуйте іонну силу розчинів з урахуванням розведення при змішуванні електролітів. В тих випадках, коли невідома концентрація середовища (кислоти, лугу), зробіть припущення, що її концентрація рівна нулю.
5. Використовуючи рівняння Дебая-Гюкеля (граничний закон) $\lg \gamma_i = -0,509 Z_i^2 \sqrt{I}$ розрахуйте коефіцієнти активності, а потім активність потенціал-визначаючих іонів.
6. За рівнянням Нернста розрахуйте потенціали досліджуваних окисно-відновних електродів і порівняйте їх з експериментально одержаним значенням. Поясніть причину розходження результатів.

Частина 3. Вивчення впливу домішок речовин на потенціали окислювально-відновних електродів

Потенціали окисно-відновних електродів залежать, в першу

чергу, від співвідношення активності (концентрацій) потенціал визначаючих іонів в розчині. Збільшення концентрації окисленої форми (або зменшення концентрації відновленої форми) приводить до зростання потенціалу електрода. Разом з тим, іони (речовини), які не приймають участі в електродних реакціях (індиферентні), змінюють іонну силу розчину, а отже, і коефіцієнт активності (активність) потенціал визначаючих іонів. Це знову ж приводить до зміни потенціалу електрода. Ті речовини, які вступають в хімічну взаємодію з потенціал визначаючими іонами, також впливають на потенціали електродів.

Для оцінки впливу різних речовин на потенціали електродів, складають гальванічні елементи, які містять електрод порівняння (див. частину 2).

Добавляти речовини в розчини електролітів необхідно тільки малими порціями, при неперервному перемішуванні розчину і в певній послідовності. Вимірювання ЕРС проводити тільки при значенні, яке встановилось.

В даній роботі рекомендується використовувати добавки речовин.

До електроду №1

- H_2SO_4 концентрована (по краплях);
- CH_3COONa кристалічний (по 0,1-0,2 г) до забарвлення розчину в червоний колір;
- $(NH_4)_2(COO)_2$ кристалічний (по 0,1-0,2 г) до зникнення забарвлення розчину і випадання жовтого осаду.

До електроду № 2

- $Fe_2(SO_4)_3$ 0,001 М (по краплям) до утворення темно-синього осаду.

До електроду № 3

- H_2SO_4 конц. (по краплям) до сталого значення ЕРС;
- H_2O_2 30% розчин (по краплям) до забарвлення розчину в червоний колір;
- HNO_3 конц. (по краплям) до знебарвлення розчину.

До електродів № 4, 5, 6, 7

- H_2SO_4 конц. (по краплям) до сталого значення ЕРС. Побудуйте графік залежності: "потенціал електрода- число крапель кислоти".

На основі одержаних даних зробіть висновок про хімізм процесів, які відбуваються в окислювально-відновній системі при додаванні речовин і зміни активності потенціалвизначаючих іонів.

Лабораторна робота № 11

Тема: Потенціометричне титрування.

Мета: визначення концентрації та константи дисоціації кислоти (основи) методом потенціометричного титрування.

Обладнання: рН-метр, магнітна мішалка, хімічні стакани на 50мл, 100мл, колби на 150-200мл, мікробюретка, бюретка, дозатори, фільтри, мірні колби на 100мл, піпетки.

Матеріали і реактиви: 0,1 н CH_3COOH ; 0,1 н $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 0,1н HCl ; 0,1 н NH_4OH та 0,1 н NaOH ; титровані розчини 0,1 н NaOH і 0,1 н HCl .

Контрольні запитання:

1. Що таке потенціометрія і які властивості розчинів електролітів можна вивчити цим методом.
2. Для яких реакцій використовується метод потенціометричного титрування.
3. Яке електрохімічне коло використовується при потенціометричному? Запишіть його схему та рівняння для розрахунку ЕРС.
4. Поясніть механізми дії хлорсрібного електроду та наведіть рівняння для потенціалу цього електроду.
5. Опишіть роботу скляного електроду. Від чого залежить потенціал цього електроду?
6. Поясніть принципи потенціометричного титрування та хід кривих титрування (інтегральної та диференціальної)

Завдання до роботи:

1. Провести потенціометричне титрування наступних розчинів:
 - а) розчину хлоридної кислоти;
 - б) розчину оцтової кислоти;
 - в) еквімолярної суміші хлоридної та оцтової кислот;
 - г) розчину щавлевої кислоти.
2. Побудувати інтегральну і диференціальну криві потенціометричного титрування. Знайти точку еквівалентності і розрахувати концентрацію титруемого розчину.
3. При титруванні розчину оцтової кислоти, суміші оцтової і хлоридної кислот або розчину щавлевої кислоти розрахувати константу дисоціації оцтової або щавлевої кислот.

Експериментальна частина

Включити рН – метр і настроїти його за допомогою еталонних розчинів. В стакан на 100 мл налити 20 – 30 мл суміші 0,1 н розчину хлоридної; оцтової або шавлевої кислот (0,1 н розчину основ NaOH або амоніаку) і поставте на магнітну мішалку. Виміряти значення рН цієї суміші. Налийте в бюретку 0,1н стандартний розчин NaOH (або 0,1 н розчином HCl) і поступово додавайте по 0,2 мл в стакан з кислотою (лугом)стандартного 1н розчину. При додаванні кожної порції (по 0,2 мл) луку (кислоти) записуйте значення рН розчину, що титруєте. Ближче до точки еквівалентності (рН \approx 4,9 для кислоти рН \approx 9 для луку) додавайте по 0,05 мл 1 н стандартного розчину луку (кислоти) в стакан з розчином, що титруєте. Результати вимірювання рН при кожному додаванні титранта запишіть в таблицю.Тіж самі процедури повторіть відповідно з еквімолярними сумішами кислот (лугів).

№ п/п	V титранту мл	рН	Δ рН	ΔV	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$
-------	------------------	----	-------------	------------	------------------------------

Розрахунки

1. Побудувати графік залежності: рН розчину від об'єму добавленого титранту і $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ від об'єму доданого титранту.
2. Знайти точки еквівалентності на кривих титрування і обчислити концентрації кислот або основ в суміші.
3. Обчисліть константи дисоціації слабких електролітів оцтової або шавлевої кислот за рівнянням $pH = - \lg K$.При цьому необхідно пам'ятати, що в точці еквівалентності $pH = pK$. Порівняти константу дисоціації $K_{дис}$ з довідниковою.

Лабораторна робота №12

Тема: іонометричний метод визначення вмісту нітратів у продукції рослинництва.

Мета: визначити вміст нітратів в свіжих овочах іонометричним методом.

Обладнання: рН-метр-іономір «Експерт-001»; хімічні стакани

на 50 та 100мл; піпетки; циліндри; мірні колби на 100 мл; механічна терка; кристалізатор; ніж; терези; магнітна мішалка.

Матеріали та реактиви: 1% розчин алюмокалієвих галунів; 0,1 М розчин натрію нітрату.

Контрольні запитання:

1. Які особливості мають іоноселективні мембранні електроди?
2. Які види мембранних іоноселективних електродів ви знаєте?
3. Яке рівняння для визначення потенціалу будь-якого мембранного електроду може бути застосовано?
4. Що таке коефіцієнт селективності і яке фізичне значення він має у випадку, наприклад, твердих кристалічних електродів, гетерогенних мембранних на основі малорозчинних сполук або рідких мембранних електродів?
5. Яке електрохімічне коло створюється для визначення нітратів іонометричним методом?

Завдання до роботи:

1. Визначити вміст нітрат-іонів за допомогою іон селективного електроду.
2. Порівняти визначені концентрації нітратів в різних видах рослинницької продукції з ГДР вмісту нітратів.

Експериментальна частина

Іонометричний метод визначення вмісту нітратів у продукції рослинництва заснований на вимірюванні активності нітрат-іона іонселективним електродом у сольовій суспензії 1% розчину алюмокалієвих галунів при співвідношенні проби і розчину галунів 1:5.

Підготовка до аналізу

1. Приготування екстрагу чого розчину

Зважити 10г алюмокалієвих галунів з погрішністю 0,1г і розчинити в дистильованій воді. Довести об'єм розчину до 1 літру.

2. Приготування екстрагу чого розчину для визначення нітратів в капусті,редисці, редькі

Зважити 10г алюмокалієвих галунів і перенести в мірну колбу на 1 літр, розчинити в дистильованій воді. Потім зважити 1г марганцевокислого калію (точність зважування 0,01г) і помістити в ту ж саму колбу, куди ще додати 0,6мл концентрованої сірчаної кислоти. Одержану суміш збовтати до розчинення всіх інгредієнтів,

розчин довести до мітки дистильованою водою і зберігати в склянці з притертим корком не більше 1 року.

3. Підготовка іономеру до роботи

Підготувати до роботи мембраний нітратний іон селективний електрод згідно паспорту до цього електроду. Провести градуїровку іономіру по калібрувальним розчинам калію нітрату в одиницях $pC_{NO_3^-}$ - згідно інструкції з експлуатації приладу.

Проведення аналізу сирого рослинного матеріалу

Проби для аналізу подрібнити за допомогою механічної терки, гомогенізатора, зелені культури різати ножицями, ножом або за допомогою м'ясорубки. Зважити 10г подрібненого матеріалу з точністю до 0,01г, помістити в стакан, залити 50мл 1% розчину алюмокалієвих галунів і перемішувати періодично на протязі 3 хвилин. В одержаній суспензії виміряти концентрацію нітрат-іону. При аналізі таких рослин як капуста, редька, редиска, 10,0г подрібненого матеріалу залити 50мл спец. підготовленого екстрагуючого розчину (див. п. 2), перемішати, додати по краплям (2-3кр.) 33% розчин пероксиду водню для знебарвлення суспензії і виміряти концентрацію нітрат-іону.

При проведенні іонометричних вимірів помістіть підготовлені електроди в аналізе мий розчин. Переконайтесь, що на дисплеї відображено: **Вибір режиму рН-метр-іономір**. Натисніть кнопку **Ф1** та кнопками ← і → підберіть назву продукту, в якому буде проводитись вимірювання нітратів:

- картопля (в цьому режимі також досліджується буряк, цибуля, виноград);
- капуста (також досліджується морква, помідори, огірки, зелена цибуля, дині, кавуни, гарбузи, кабачки, зелені культури, яблука, груші);
- сік картоплі (таж в цьому режимі сік зеленої цибулі);
- сік буряка (сік моркви);
- сік капусти (сік перцю солодкого, сік винограду);
- сік огірка (сік томатів, кабачків, дині, кавуна, гарбуза, яблук, груш).

Ці продукти рослинництва об'єднані в групи з урахуванням середнього вмісту вологи.

На дисплеї з'явиться відповідний напис, наприклад: **Нітрати Сік буряка**. Натиснути кнопку **Вимір**. Почнеться вимірювання і відображення вимірної концентрації нітрат-іону в аналізе мий

пробі в мг/кг, наприклад: **Сік буряка 21,6 мг/кг**. Показники з приладу переписати тоді, коли вони перестануть змінюватись (30-60 сек.). На цьому процес вимірювання завершений. Для вимірювання вмісту нітратів у наступній пробі достатньо витягнути електроди зі стакану, промити їх дистиллятом, висушити фільтрувальним папером і опустити в наступний зразок.

Для виходу з режиму вимірювань натисніть кнопку **Відміна**. Після закінчення вимірювань виключіть прилад, натиснувши кнопку **Відкл.**

Одержані результати занесіть у таблицю.

№	Вид продукції	Вміст нітратів, мг/кг	ГДК
---	---------------	-----------------------	-----

Зробіть висновки до роботи.

Приклади розв'язування задач

1. Для 0,01 н KCl питомий опір $\rho = 709,22 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Розрахуйте питому χ та еквівалентну електричну провідності.

Рішення. Питому електричну провідність розраховуємо за рівнянням

$$\frac{1}{\rho} = \chi$$

$$\chi = \frac{1}{709,22} = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 0,141 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$$

Еквівалентна електрична провідність відповідно рівнянню

$$\lambda = \chi V = \chi / c$$

виражається рівнянням:

$$\lambda = \frac{0,141 \cdot 10^{-3}}{0,01} = 0,0141 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г-екв}^{-1} \cdot \text{м}^2$$

2. Розрахуйте еквівалентну електричну провідність оцтової кислоти, при нескінченному розбавленні, при 298 K, якщо електричні провідності HCl, NaCOOCH₃, NaCl дорівнюють 0,0426; 0,0091; 0,0126 Ом⁻¹·(г-екв)⁻¹·м² відповідно.

Рішення. Складаємо систему рівнянь відповідно

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-$$

$$\lambda_{0, \text{HCl}} = \lambda_{0, \text{H}^+} + \lambda_{0, \text{Cl}^-} = 0,0426,$$

$$\lambda_{0, \text{CH}_3\text{COONa}} = \lambda_{0, \text{Na}^+} + \lambda_{0, \text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,0091,$$

$$\lambda_{0, \text{NaCl}} = \lambda_{0, \text{Na}^+} + \lambda_{0, \text{Cl}^-} = 0,0126.$$

Відповідно рівнянню додаємо рівняння 1 та 2, віднімаємо рівняння 3 та отримуємо

$$\begin{aligned} \lambda_{0, \text{HCl}} + \lambda_{0, \text{CH}_3\text{COONa}} - \lambda_{0, \text{NaCl}} &= \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \\ &= \lambda_{0, \text{CH}_3\text{COOH}} = 0,0426 + 0,0091 - 0,0126 = 0,0391 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{м}^2. \end{aligned}$$

3. Для нескінченного розведення розчину NH_4OH при 298,2 K число переносу катіону $t_+ = 0,491$. Розрахуйте електричну рухомість та абсолютну швидкість аніону Cl^- ; $\lambda_{0, \text{NH}_4\text{Cl}} = 0,0150 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{г} \cdot \text{экв})^{-1} \cdot \text{м}^2$.

Рішення. Відповідно рівнянню

$$t_+ = \frac{v_+^0}{v_+^0 + v_-^0} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_-}; \quad t_- = \frac{v_-^0}{v_+^0 + v_-^0} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+}$$

$$\lambda_- = \lambda_0 (1 - t_+) = 0,015 (1 - 0,491) = 0,00763 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{м}^2.$$

Абсолютну швидкість v_-^0 розраховуємо за рівнянням:

$$\lambda_+ = F v_+^0, \quad \lambda_- = F v_-^0$$

$$v_-^0 = \frac{0,00763}{9,65 \cdot 10^4} = 7,91 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 / (\text{с} \cdot \text{В})$$

4. При електролізі розчину AgNO_3 на катоді виділилось 0,5831 г срібла, зменшення AgNO_3 в катодному просторі складає $2,85 \cdot 10^{-3}$ моль. Визначити числа переносу t_- та t_+ для AgNO_3 .

Рішення. Зменшення вмісту срібла в катодному просторі Δc_k та загальне зменшення AgNO_3 в розчині Δc , яке відповідає кількості срібла, яке виділилось на катоді, повинні бути виражені в одних і тих самих одиницях. Знаходимо число молей срібла, яке виділилось на катоді:

$$\Delta c = \Delta n = \frac{m}{M} = \frac{0,5831}{107,9} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Підставляємо в рівняння :

$$t_+ = \frac{\Delta c_k}{\Delta c}; \quad t_- = \frac{\Delta c_a}{\Delta c}$$

та отримуємо:

$$t_- = \frac{2,85 \cdot 10^{-3}}{5,4 \cdot 10^{-3}} = 0,528; \quad t_+ = 1 - t_- = 0,472.$$

5. Для 0,1 М розчину $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ розрахуйте середню іонну моляльність, активність, загальну активність електроліту та активності іонів SO_4^{2-} та Cr^{3+} при 298 К.

Рішення. Середню іонну моляльність розраховуємо за

рівнянням
$$(m_{\pm} = m (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v})$$

$$m_{\pm} = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} \cdot 0,1 = 0,255.$$

Середню іонну активність розраховуємо за рівнянням:

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm},$$

$$\gamma_{\pm} = 0,0458 \quad a_{\pm} = 0,255 \cdot 0,0458 = 0,0177$$

Загальну активність електроліту a розраховуємо за рівнянням:

$$a = (a_{\pm})^v = a_+^{v_+} a_-^{v_-},$$

$$a = (0,0177)^5 = 2,17 \cdot 10^{10}$$

Іонні моляльності $m_{\text{Cr}^{3+}}$ та $m_{\text{SO}_4^{2-}}$ розраховуємо за рівнянням:

$$m_+ = m v_+, \quad m_- = m v_-,$$

$$m_{\text{Cr}^{3+}} = 0,1 \cdot 3 = 0,3; \quad m_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1 \cdot 2 = 0,2$$

Активності катіону та аніону розраховуємо за рівнянням:

$$a_+ = \gamma_+ m_+; \quad a_- = \gamma_- m_-$$

$$a_{\text{Cr}^{3+}} = 0,3 \cdot 0,0458 = 0,0137; \quad a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,2 \cdot 0,0458 = 0,0092$$

6. Визначити іонну силу I розчину, який містить 0,001 моль H_2SO_4 та 0,002 моль MgSO_4 на 1000 г води при 298 К.

Рішення. Відповідно рівнянню:

$$I = 1/2 \sum m_i z_i^2,$$

$$I = 1/2 (m_{\text{H}^+} z_+^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} z_-^2 + m_{\text{Mg}^{2+}} z_+^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} z_-^2)$$

Моляльності іонів визначаємо за рівнянням:

$$m_+ = m v_+, \quad m_- = m v_-$$

Тоді іонна сила буде:

$$I = 1/2 (2 \cdot 0,001 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 2^2) = 0,011$$

7. Розрахуйте середні іонні коефіцієнти активності γ для 0,01 н та 0,0001 М розчинів NaCl, порівняйте отримані величини з дослідними даними.

Рішення. Розраховуємо середні іонні активності за рівнянням:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \sqrt{m}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \sqrt{0,01} = -0,0509; \quad \gamma_{\pm} = 0,888;$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \sqrt{0,0001} = -0,016; \quad \gamma_{\pm} = 0,963.$$

m	0,01	0,001
γ_{\pm} розр	0,888	0,963
γ_{\pm} визн	0,903	0,965

Отримані дані показують, що граничне рівняння

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 z_+ z_- \sqrt{I}$$

дає надійні результати лише при $I \leq 10^{-3}$.

8. Розрахуйте ступінь дисоціації та рН $1,6 \cdot 10^{-4}$ М CH_3COOH при 298 К. Константа дисоціації CH_3COOH $K_c = 1,75 \cdot 10^{-6}$.

Рішення. Ступінь дисоціації CH_3COOH розраховуємо за рівнянням:

$$K_c = \alpha^2 c / (1 - \alpha)$$

$$1,75 \cdot 10^{-6} = \frac{\alpha^2 1,6 \cdot 10^{-4}}{(1 - \alpha)}$$

Складаємо квадратне рівняння

$$1,6\alpha^2 + 0,175\alpha - 0,175 = 0,$$

отримаємо $\alpha = 0,28$. Концентрацію іону водню знаходимо за рівнянням:

$$\alpha = \frac{[\text{A}^+]}{c} = \frac{[\text{B}^-]}{c} = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

$$[\text{H}^+] = c \alpha = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot 0,28 = 4,48 \cdot 10^{-5},$$

звідси

$$\text{pH} = -\lg 4,48 \cdot 10^{-5} = 4,34.$$

9. Константа дисоціації гідроксиду амонію при 298 К дорівнює $1,77 \cdot 10^{-5}$. Розрахуйте концентрацію іонів OH^- , H^+ та рН 0,1 М NH_4OH .

Рішення. Концентрацію йонів OH^- розраховуємо за рівнянням:

$$K_c = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

Приймаємо, що концентрація NH_4OH практично дорівнює вихідній (при $K_c \leq 10^{-5}$).

Тоді,

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = \alpha c = \sqrt{K_c c} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

концентрацію йонів водню визначаємо з іонного добутку води:

$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = 1,008 \cdot 10^{-14} \text{ [М]}$$

Приймаємо, що активності іонів H^+ та OH^- дорівнюють їх концентрації:

$$a_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} = \frac{1,008 \cdot 10^{-14}}{1,33 \cdot 10^{-3}} = 0,76 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Розраховуємо рН:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg 7,6 \cdot 10^{-12} = 11,12$$

10. Розрахуйте концентрацію іонів OH^- в 0,1 М розчині NH_4OH , який містить 1 моль/л NH_4Cl . Покажіть як зміниться рН розчину NH_4OH при додаванні до нього NH_4Cl . Сіль NH_4Cl повністю дисоціює.

Рішення. Розраховуємо концентрацію іонів OH^- за рівнянням:

$$K_c = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

Приймаємо, що концентрація NH_4OH практично дорівнює вихідній $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,1$ моль/л та концентрація іону NH_4^+ дорівнює концентрації NH_4Cl , так як $\alpha_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1$. Звідси, $[\text{NH}_4^+] = 1$ моль/л. Константу дисоціації NH_4OH знайдемо з довідника. Підставляємо числові значення в рівняння:

$$1,77 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot 1}{0,1}; \quad [\text{OH}^-] = 1,77 \cdot 10^{-6}$$

В результаті додавання NH_4Cl концентрація іонів OH^- зменшилась та,

отже, значення рН розчину також зменшилось.

11. Для 0,005 н та 0,05 М водних розчинів сульфатної кислоти при 298 К визначені значення рН 2,1 та 1,2 відповідно. Розрахуйте водневий показник цього розчину, використовуючи данні про середні іонні та іонні коефіцієнти активності. Порівняйте розрахункові величини та дослідні і зробіть висновки.

Рішення. Для розрахунку рН необхідно визначити активності іонів водню. Розраховуємо іонну силу розчину за рівнянням

$$I = 1/2 \sum m_i z_i^2$$

$I = 1/2 (2 \cdot 0,005 \cdot 1^2 + 0,005 \cdot 2^2) = 0,015$. Знаходимо γ_{\pm} в довіднику. Розраховуємо активності a_{\pm} та a_{H^+} за рівняннями:

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm}, \quad a_+ = \gamma_+ m_+; \quad a_- = \gamma_- m_-$$

Вихідні данні та результати розрахунку записуємо в таблицю:

m, моль/1000 г	рН	γ_+	I	γ_{H^+}	рН роз	
					$-\lg \gamma_{\pm}$	$-\lg \gamma_+$
0,005	2,1	0,639	0,015	0,905	2,19	20,04
0,05	1,2	0,34	0,1	-	1,10	-

Порівняння розрахованих значень рН з дослідними показує, що розрахунок дає лише приближені величини. Краще співпадання розрахованої та дослідної величин спостерігається для більш розведеного розчину.

12. Розрахуйте добуток розчинності $Ca(OH)_2$ при 298 К. Розчинність гідроксиду кальцію 0,155 г/100 г води.

Рішення. Активності іонів розраховуємо за рівнянням:

$$a_+ = \gamma_+ m_+; \quad a_- = \gamma_- m_-$$

Молярність насиченого розчину

$$m = \frac{0,155 \cdot 10}{M} = \frac{1,55}{74,1} = 0,0209 \text{ моль/1000 г}$$

середні іонні коефіцієнти активності розраховуємо за рівнянням:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 z_+ z_- \sqrt{I}$$

Для цього за рівнянням

$$I = 1/2 \sum m_i z_i^2$$

знаходимо іонну силу розчину:

$$I = 1/2 (0,0209 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,0209 \cdot 1) = 6,27 \cdot 10^{-2}$$

Підставляємо отриману величину в рівняння:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 1,2 \sqrt{6,27 \cdot 10^{-2}} = -0,255 \text{ и } \gamma_{\pm} = 0,556$$

Розраховуємо добуток розчинності:

$$ДР = m_{Ca^{2+}} \gamma_{\pm} (2m_{OH^{-}} \gamma_{\pm})^2 = 4m^3 \gamma_{\pm}^3 = 4 (0,0209)^3 0,516^3 = 6,28 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}^3$$

13. *Розрахуйте розчинність CuCl при 298 К в чистій воді та в 0,025 М розчині MgSO₄. Використовуйте данні про добуток розчинності CuCl.*

Рішення. Розчинність CuCl при 298 К в воді розраховуємо, приймаючи, що концентрація електроліту дуже мала, так як CuCl повністю дисоціює та коефіцієнти активності іонів дорівнюють одиниці.

Звідси

$$[CuCl] = [Cu^{+}] = \sqrt{ПР}$$

$$ПР = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}^2$$

$$[CuCl] = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-7}} = 5,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

При розрахунку розчинності CuCl в розчині MgSO₄ не можна приймати коефіцієнти активності рівними одиниці, так як [MgSO₄] = 0,025. Тоді

$$[CuCl] = \sqrt{ДР / (\gamma_{Cu^{+}} \gamma_{Cl^{-}})}$$

Коефіцієнти активності розраховуємо за рівнянням:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 z_{+} z_{-} \sqrt{I}$$

Іонну силу розчину розраховуємо за

$$I = 1/2 \sum m_i z_i^2$$

$$I = 1/2 (0,025 \cdot 2^2 + 0,025 \cdot 2^2) = 0,1$$

Коефіцієнти активності для дво зарядних іонів знаходимо в таблиці:

$$\gamma_{Mg^{2+}} = \gamma_{SO_4^{2-}} = 0,3$$

Розраховуємо розчинність CuCl:

$$[CuCl] = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-7} / (0,3 \cdot 0,3)} = 5,96 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

14. *Розрахуйте іонний добуток води Kw = a_{H⁺} a_{OH⁻} при 298 К, використовуючи данні таблиці стандартних термодинамічних величин для іонів в водних розчинів електролітів ΔG_{H₂O} = -237,25 кДж/моль.*

Рішення. Для реакції дисоціації води H₂O(ж) = H⁺ + OH⁻ константа рівноваги виражається через активності

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_w}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Так як концентрація іонів H^+ та OH^- в воді мала, то $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 1 = \alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ або $K_w = K_a$. Константу дисоціації знаходимо за рівнянням:

$$\Delta G_{\text{дисс}}^0 = -RT \ln K_a; \Delta G_{\text{дисс}}^0 = \Delta G_{\text{H}^+}^0 + \Delta G_{\text{OH}^-}^0 - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0;$$

$$\Delta G_{\text{H}^+}^0 = 0; \Delta G_{\text{OH}^-}^0 = -157,30 \text{ кДж/моль [М.]},$$

$$\Delta G_{\text{дисс}}^0 = -157,30 - (-237,25) = 79,950 \text{ кДж/моль};$$

$$\lg K_a = -79,95 \cdot 10^3 / 2,3 \cdot 8,314 \cdot 298,15 = -14,023;$$

$$K_a = K_w = 0,95 \cdot 10^{-14}.$$

15. При 18°C питома електропровідність 5%-ного розчину $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ дорівнює $4,38 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Густина розчину $1,038 \text{ г/см}^3$. Обчислити уявну ступінь дисоціації $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ у цьому розчині.

Розв'язок: розраховуємо нормальність 5 %-ного розчину $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

$$C = \frac{m \cdot \rho \cdot 1000}{100 \cdot E_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2}} = \frac{5 \cdot 1,038 \cdot 1000}{100 \cdot 74,17} = 0,6997 \text{ г} \cdot \text{екв.} / \text{л}$$

Обчислюємо еквівалентну електропровідність розчину:

$$\lambda_v = \frac{x \cdot 1000}{C} = \frac{4,38 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{0,6997} = 62,61 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1}$$

Граничну еквівалентну електропровідність розраховуємо за формулою:

$$\lambda_\infty = l_{\text{Mg}^{2+}} + l_{\text{NO}_3^-}$$

Знаходимо по таблиці $l_{\text{Mg}^{2+}} = 44,6$; $l_{\text{NO}_3^-} = 62,6$

$$\lambda_\infty = 44,6 + 62,6 = 107,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1}$$

Уявну ступінь дисоціації обчислюємо за формулою:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{62,61}{107,2} = 0,584, \quad \text{або } 58,4\%$$

Відповідь: 58,4%.

16. Опір розчину електроліту, який вимірявся електродами з поверхнею $0,5 \text{ см}^2$, що знаходилися на відстані 1 см, дорівнював 500 Ом. Знайдіть питомий опір розчину, його питому і еквівалентну електропровідності при розбавленні розчину 100 мл.

Розв'язок: Знаходимо питомий опір за формулою:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l}, \quad \rho = \frac{500 \cdot 0,5}{1} = 250(\text{Ом} \cdot \text{см})$$

Обчислюємо питому електропровідність:

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \quad \chi = \frac{1}{250} = 0,004(\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$$

Тоді еквівалентна електропровідність буде становити:

$$\lambda_v = \chi \cdot V \cdot 1000$$
$$\lambda_v = 0,004 \cdot 100 \cdot 1000 = 400(\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1})$$

Відповідь: $400 \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1}$

17. *Питома електропровідність 0,1 М розчину оцтової кислоти складає $0,00047 \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а гранична еквівалентна електропровідність - $389 \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1}$. Обчислити константу дисоціації та уявну ступінь дисоціації.*

Розв'язок: Розраховуємо еквівалентну електропровідність за формулою:

$$\lambda_v = \frac{\chi}{C} \cdot 1000$$

0,1 М розчин оцтової кислоти при перерахунку на нормальну концентрацію становить 0,1 н розчин.

$$\lambda_v = \frac{0,00047 \cdot 1000}{0,1} = 4,7(\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1})$$

Тоді

Обчислюємо уявну ступінь дисоціації:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}, \quad \alpha = \frac{4,7}{389} = 0,01208$$

Розраховуємо ступінь дисоціації оцтової кислоти:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}, \quad K = \frac{(0,01208)^2 \cdot 0,1}{1 - 0,01208} = 1,477 \cdot 10^{-5}$$

Відповідь: $K = 1,477 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0,01208$

18. *Константа дисоціації масляної кислоти ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$) дорівнює*

$1,54 \cdot 10^{-5}$. Обчисліть ступінь дисоціації водного розчину кислоти при розведенні $V = 1024 \text{ л} / \text{г} \cdot \text{екв.}$, концентрацію іонів водню у цьому розчині і граничну еквівалентну електропровідність, якщо еквівалентна електропровідність складає 41,3.

Розв'язок: Знаходимо концентрацію розчину кислоти:

$$C = \frac{1}{V}, \quad C = \frac{1}{1024} = 9,76 \cdot 10^{-4} \text{ (г} \cdot \text{екв./л)}$$

По відомій константі дисоціації розраховуємо ступінь дисоціації:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

$$1,54 \cdot 10^{-5} = \frac{\alpha^2 \cdot 9,76 \cdot 10^{-4}}{1 - \alpha}$$

звідси $\alpha = 0,118$

Концентрація іонів водню дорівнює добутку загальній концентрації кислоти і ступені дисоціації:

$$C_{H^+} = C \cdot \alpha, \quad C_{H^+} = 9,76 \cdot 10^{-4} \cdot 0,118 = 1,152 \cdot 10^{-4} \text{ (г-екв/л)}$$

Граничну еквівалентну електропровідність знайдемо за формулою:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}, \quad \lambda_\infty = \frac{\lambda_v}{\alpha}$$

$$\lambda_\infty = \frac{41,3}{0,118} = 350 \text{ (Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1}\text{)}$$

Відповідь: $350 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1}$

19. Гальванічний елемент складається із металічного цинку, зануреного у 0,1 М розчин нітрату цинку, і металічного свинцю, зануреного у 0,02 М розчин нітрату свинцю. Розрахувати ЕРС елемента, написати рівняння електродних процесів. Скласти схему елемента.

Розв'язок: Щоб знайти ЕРС елемента, необхідно розрахувати електродні потенціали, згідно рівняння Нернста:

$$\varphi_{Zn} = \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{n} \lg C$$

$$\varphi_{Pb} = \varphi^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{0,059}{n} \lg C$$

Знаходимо з таблиці значення стандартних електродних потенціалів:

$$\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В}, \quad \varphi^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13\text{В}$$

Тоді:

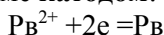
$$\varphi_{\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,79\text{В}$$

$$\varphi_{\text{Pb}} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = -0,18\text{В}$$

Знаходимо ЕРС елемента:

$$E = \varphi_{\text{Pb}} - \varphi_{\text{Zn}} = -0,18 - (-0,79) = 0,61\text{В}$$

Тому, що $\varphi_{\text{Pb}} > \varphi_{\text{Zn}}$, то на свинцевому електроді буде проходити **відновлення** і він слугитиме **катодом**:



На цинковому електроді буде протікати процес **окислення**:

$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$, цей електрод слугить **анодом**.

Схема даного гальванічного елемента така:



Відповідь: 0,61В.

20. Цинковий електрод у розчині солі ZnCl_2 складає -0,79 В.

Розрахувати концентрацію іонів Zn^{2+} (моль/л) у цьому розчині солі.

Розв'язок: Знаходимо концентрацію іонів Zn^{2+} , використовуючи рівняння Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}} = \varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \lg C,$$

Із таблиці знаходимо $\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В}$

$$-0,79 = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg C$$

$$\lg C = -1,017$$

$$C = 10^{-1,017}$$

$$C = 0,096 \text{ моль/л}$$

Відповідь: 0,096 моль/л.

21. Розрахувати при 18°C ЕРС концентраційного елемента, який складається із срібних електродів, занурених у 0,1 н і 0,01 н розчини нітрату срібла. При цій температурі еквівалентна електропровідність 0,1 н розчину дорівнює

$94,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1}$, а для $0,01$ н розчину AgNO_3 – $107,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1}$.

Розв'язок: ЕРС концентраційного елемента розраховуємо за формулою:

$$E_{\text{конц.}} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (\text{при } 25^\circ\text{C})$$

$$E_{\text{конц.}} = \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (\text{при } 18^\circ\text{C})$$

Для AgNO_3 $n=1$. Розраховуємо ступінь дисоціації $\alpha_{0,1}$ і $\alpha_{0,01}$ розчинів AgNO_3 по еквівалентній електропровідності:

$$\alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty}$$

$\lambda_\infty = l_{\text{Ag}^+} + l_{\text{NO}_3^-}$, знаходимо l_{Ag^+} та $l_{\text{NO}_3^-}$ по таблиці.

Тоді:

$$\lambda_\infty = 53,2 + 62,6 = 115,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1}$$

$$\alpha_{0,1} = \frac{\lambda_{V0,1}}{\lambda_\infty} = \frac{94,3}{115,8} = 0,814$$

$$\alpha_{0,01} = \frac{\lambda_{V0,01}}{\lambda_\infty} = \frac{107,8}{115,8} = 0,931$$

$$E_{\text{конц.}} = 0,058 \cdot \frac{0,1 \cdot 0,814}{0,01 \cdot 0,931} = 0,0545 \text{ В}$$

Відповідь: $0,0545 \text{ В}$.

22. Потенціал окисно-відновного електроду у системі $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ дорівнює $0,888 \text{ В}$, $\varphi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$. Розрахувати у відсотках співвідношення концентрацій окисленої та відновленої форм при 25°C .

Розв'язок: Потенціал окисно-відновного електроду при 25°C визначається рівнянням:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{окис.ф.}}}{C_{\text{відн.ф.}}}$$

$$0,888 = 0,77 + 0,059 \lg \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}}$$

$$\lg \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} = \frac{0,118}{0,059} = 2$$

$$\frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} = 100$$

Так, якщо $C_{Fe^{3+}} + C_{Fe^{2+}} = 100\%$, то $C_{Fe^{3+}} = 100 - C_{Fe^{2+}}$. Кількість Fe^{2+} складає тоді $0,99\%$, а $Fe^{3+} = 99,01\%$.

Відповідь: $Fe^{2+} 0,99\%$; $Fe^{3+} 99,01\%$

23. ЕРС хінгідронно – каломельного елемента при $25^{\circ}C$ дорівнює $0,094$ В. Хінгідроний електрод був опущений у фосфатну буферну суміш. Визначить співвідношення компонентів суміші, якщо

$$P_{K_{H_3PO_4}} = 6,8; \varphi^0_{x.z.} = 0,699V; \varphi^0_K = 0,25V$$

Розв'язок: У елементі $Hg|HgCl_2, KCl || Na_2HPO_4 | Pt$
Хінгідрон
 NaH_2PO_4

Хінгідроний елемент позитивний (+).

Розрахуємо рН у розчині хінгідронного електроду:

$$E = \varphi^0_{x.z.} - \varphi^0_K + 0,059 \lg C_{H^+}$$

$$0,094 = 0,449 + 0,059 \lg C_{H^+}$$

$$pH = \frac{0,449 - 0,094}{0,059} = 6,02$$

Розрахуємо співвідношення компонентів фосфатної буферної суміші:

$$6,02 = 6,8 + \lg \frac{C_{Na_2HPO_4}}{C_{NaH_2PO_4}}; \quad \frac{C_{Na_2HPO_4}}{C_{NaH_2PO_4}} = 0,17.$$

$$\frac{C_{Na_2HPO_4}}{C_{NaH_2PO_4}} = 0,17.$$

Відповідь:

Задачі для самостійного рішення

1. Розрахуйте питому електричну провідність $1M$ розчину $AgNO_3$ при

291 К, якщо відстань між електродами 5 см, площа кожного електроду 2 см². Еквівалентна електрична провідність цього розчину $\lambda_V = 94,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2/\text{г-екв}$.

2. Молярна електрична провідність 0,5 М розчину K₂SO₄ при 298 К дорівнює 162,7 Ом⁻¹·см²/моль. Визначити питому та еквівалентну електричну провідність при цій температурі.

3. При електролізі розчину AgNO₃ срібляними електродами збільшення маси солі в анодному просторі складає 0,0625 г. На скільки зменшилась кількість солі (в грамах) в катодному просторі?

4. Розчин нітрату срібла, який містить 0,18475 г AgNO₃ на 25 г води, піддали електролізу зі срібним анодом. Після електролізу анодний простір містив 0,2361 г нітрату срібла на 23 г води. За даний проміжок часу на електроді виділилось 0,0780 г срібла. Визначити числа переносу Ag⁺ та NO₃⁻.

5. Абсолютні швидкості руху іонів Sr²⁺ та Cl⁻ в розбавленому розчині при 291 К дорівнюють відповідно 5,2·10⁻⁸ та 6,8·10⁻⁸ м²/(с·В). Визначити еквівалентні електричні провідності та числа переносу іонів в розчині SrCl₂.

6. Еквівалентна електрична провідність KClO₄ при нескінченному розбавленні при 291 К дорівнює 122,8 Ом⁻¹·см²·(г-екв)⁻¹. Число переносу іону ClO₄⁻ 0,481. Визначити рухомість іонів K⁺ та ClO₄⁻.

7. Розрахуйте еквівалентну електричну провідність 0,001 н розчину LiCl та порівняйте з дослідною величиною (96,6 Ом⁻¹·см²·(г-екв)⁻¹). Еквівалентні електричні провідності 0,001 н розчинів LiNO₃, NaNO₃ та NaCl при 291 К дорівнюють відповідно 92,9; 102,9; 106,5 Ом⁻¹·см²·(г-екв)⁻¹.

8. Побудувати графік залежності λ від \sqrt{c} , розрахувати λ_0 для KCl та порівняти з табличними даними. Для 291 К дана залежність

9. Встановити область концентрацій, для якої використовують

С, моль/л	0,0001	0,0002	0,001	0,002	0,01	0,02	0,1	0,2	1
$\lambda, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot (\text{г-екв})^{-1}$	129,1	128,8	127,3	126,3	122,4	120,0	112,0	108,8	98,3

рівняння Кольрауша (для розчинів KCl), якщо для 291 К дана залежність $\lambda=f(c)$: (дивись таблицю в попередній задачі).

10. Визначити молярність розчину соляної кислоти, якщо при кондуктометричному титруванні 100 мл розчину HCl 8 н розчином NaOH отримані наступні результати:

V NaOH, мл	0,32	0,60	0,92	1,56	2,00	2,34
------------	------	------	------	------	------	------

$\chi \cdot 10^2,$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	3.20	2,56	1.86	1,64	2,38	2.96
---	------	------	------	------	------	------

11. Розрахуйте еквівалентну електричну провідність при 298 К та при нескінченному розбавленні для монохлороцтової кислоти, якщо константа дисоціації $K_a = 1,55 \cdot 10^{-3}$ (моль/л), а еквівалентна електрична провідність при розбавленні $V = 32$ л/моль дорівнює $77,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot (\text{г-екв})^{-1}$.

12. Еквівалентна електрична провідність $1,59 \cdot 10^{-4}$ М оцтової кислоти при 298 К дорівнює $109,78 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot (\text{г-екв})^{-1}$. Розрахуйте константу дисоціації та рН розчину, дані про рухливість іонів візьміть з довідника.

13. Розрахуйте константу дисоціації NH_4OH , якщо при даній температурі 0,1 н розчин має рН 11,27. Іонний добуток води при цій температурі $K_w = 0,71 \cdot 10^{-14}$.

14. Розрахуйте концентрацію іонів водню в розчині, який містить в 1 л 0,1 моль оцтової та 0,1 моль хлороцтової кислоти при 298 К. Константи дисоціації цих кислот візьміть з довідника.

15. При 291 К питома електрична провідність насиченого розчину хлориду срібла дорівнює $1,374 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} (\text{См} \cdot \text{м}^{-1})$, питома електрична провідність води, визначена в тих же умовах, $4 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Розрахуйте молярну концентрацію AgCl в насиченому розчині. Значення рухомостей візьміть з довідника.

16. Розчинність $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ при 298 К дорівнює $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Визначити розчинність цієї солі: 1) в 0,1 М розчині KNO_3 ; 2) в 0,03 М розчині $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Залежність коефіцієнтів активності іонів від іонної сили розчину див. в довіднику.

17. Розрахуйте еквівалентні електричні провідності $5 \cdot 10^{-4}$ та 0,1 М розчинів NaCl за рівнянням Кольрауша -Онзагера для 298 К. Порівняйте отримані величини з табличними. Дані про рухомості іонів при нескінченному розбавленні, в'язкості та діелектричної постійної води візьміть з довідника.

18. Розрахуйте активність Na_2SO_4 , HCl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в розчинах з концентрацією даного електроліту $m = 1$ моль/1000 г за даними про середній коефіцієнт активності, який взятий з довідника.

19. Розрахуйте іонну силу, коефіцієнти активності окремих іонів та середньо іонні коефіцієнти для розчинів суміші електролітів при 298 К, якщо в розчині містяться (моль на 1000 г води) наступні солі: I р-н: $\text{MgSO}_4 - 0,005$; $\text{LaCl}_3 - 0,010$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,006$; II р-н: $\text{MgSO}_4 - 0,01$; $\text{LaCl}_3 - 0,002$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,005$.

20. Розрахуйте стоксів радіус іону літію в водному розчині при нескінченному розведенні при 298 К. Порівняйте значення з кристалографічним радіусом Li^+ , за Мокієм, $0,68 \cdot 10^{-8}$ нм.

21. Розрахуйте коефіцієнти активності йодату срібла в розчинах нітрату калію різної концентрації, якщо

$C \cdot 10^2$ KNO_3 , моль/л	0	0,1301	0,3552	0,6503	1,4100	7,0500	19,9800
Розчинність $\text{AgIO}_3 \cdot 10^{-4}$, моль/л	1,771	1,828	1,870	1,914	1,999	2,301	2,665

Розчинність йодату срібла приведена при 298 К в чистій воді та в присутності різних кількостей нітрату калію.

Побудувати графік залежності логарифму коефіцієнту активності від кореню квадратного з іонної сили розчину. Визначити, в якій мірі отримані результати відповідають закону Дебая-Гюкеля.

22. Розрахуйте рН 10^{-8} М НВг в воді при 298 К. При розрахунку враховуйте дисоціацію води на іони.

23. Питомі електричні провідності розчинів важкорозчинної одноосновної кислоти НА при різних концентраціях дорівнюють для $8,1 \cdot 10^{-3}$ М НА $\chi = 3,24 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а для насиченого розчину $\chi = 6,00 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$. Еквівалентні електричні провідності λ_0 ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-екв}^{-1}$) при нескінченному розведенні для калієвої солі КА, хлориду калію та соляної кислоти відповідно дорівнюють: $\lambda_0=124$, $\lambda_0=150$, $\lambda_0=426$. Визначіть константу дисоціації та розчинність кислоти.

24. Визначити розчинність броміду срібла в 0,001 М розчині при 298 К. Добуток розчинності броміду срібла візьміть з довідника. Використовуйте граничний закон теорії Дебая-Гюкеля.

25. Розрахувати розчинність хлориду срібла в 0,01 М водному розчині HNO_3 при 298 К. Використовуйте довідникові значення ДР хлориду срібла та закон Дебая-Гюкеля. Вплив концентрації хлориду срібла на іонну силу розчину можна знехтувати.

26. Чарунок для вимірювання електропровідності з 0,1 М розчином CuSO_4 має електроди з поверхнею кожного 4 см^2 , відстань між ними 0,7 см. Опір шару розчину, що знаходиться між електродами, дорівнює 230 Ом. Обчисліть питому та еквівалентну електропровідність розчину.

27. Питома електропровідність 0,02 н розчину LiCl при 25°C дорівнює $0,209 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Розрахуйте ступінь дисоціації LiCl , якщо

рухливість іонів складає $l_{Cl^-} = 76,30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1}$;
 $l_{Li^+} = 38,50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1}$.

28. Константа дисоціації хлороцтової кислоти дорівнює $1,4 \cdot 10^{-3}$. Еквівалентна електропровідність кислоти при розведенні $V = 256$ л/моль складає $174,80 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1}$. Знайти граничну (λ_∞) електропровідність та ступінь дисоціації кислоти.

29. Еквівалентна електропровідність розчину монохлороцтової кислоти при розведенні $V = 512$ л/моль і 298°C складає $219,80 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1}$. Знайдіть ступінь дисоціації кислоти, якщо гранична еквівалентна електропровідність розчину (λ_∞) становить $89,80 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}^{-1}$.

30. Питома електропровідність 4% розчину H_2SO_4 складає $16,75 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Густина розчину дорівнює $1025,5 \text{ кг/м}^3$. Обчисліть еквівалентну електропровідність.

31. При якій концентрації іонів Zn^{2+} (моль/л) потенціал цинкового електроду буде на $0,015 \text{ В}$ менше його стандартного електродного потенціалу?

32. При якій концентрації іонів Cu^{2+} (моль/л) значення потенціалу мідного електроду буде рівним стандартному потенціалу водневого електроду?

33. Складіть схему гальванічного елемента, який утворено з цинкової та нікелевої пластин, занурених у розчини своїх солей з концентрацією відповідно $C_1 = 0,01$ моль/л; $C_2 = 0,1$ моль/л. Напишіть рівняння реакцій електродних процесів та обчисліть електрорушійну силу цього гальванічного елемента.

34. Розрахувати електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного елемента при 25°C $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 (0,1 \text{ н}) || \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (0,05 \text{ М}) | \text{Pb}$. Уявна ступінь дисоціації $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ дорівнює 75%, а для AgNO_3 – 81%.

35. Розрахувати ЕРС концентраційного ланцюга $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 (2,807 \text{ г/л}) || \text{CuSO}_4 (1,069 \text{ г/л}) | \text{Cu}$ при 18°C , якщо температура замерзання більш концентрованого розчину – $0,048^\circ\text{C}$, а більш розбавленого – $0,020^\circ\text{C}$.

36. Розрахувати ступінь дисоціації оцтової кислоти, якщо потенціал хінгідронного електроду, який опустили в цю кислоту, при 18°C складає $0,530 \text{ В}$ ($K_{\text{д.}\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

37. Елемент складається з водневого електроду, який опустили у кров, і каломельного електроду з насиченим розчином КСІ. Визначити рН і C_{H^+} крові при 18⁰С, якщо ЕРС елемента дорівнює 0,677 В.

38. При кондуктометричному титруванні 25 мл НСІ 1 н розчином КОН були отримані такі результати:

Об'єм 1н КОН, мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
Питома електропро- відність, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	3,2	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

Розрахуйте нормальність кислоти.

39. Марганцевий електрод у розчині своєї солі має потенціал – 1,23В. Обчислити концентрацію іонів Mn^{2+} (моль/л).

40. Потенціал срібного електроду у розчині $AgNO_3$ мав 95% від значення його стандартного потенціалу. Чому дорівнює концентрація іонів Ag^+ (моль/л)?

41. Скласти схему. Написати електронні рівняння електродних процесів та обчислити ЕРС мідно-кадмієвого гальванічного елемента, у якому $[Cd^{2+}] = 0,8$ моль/л, а $[Cu^{2+}] = 0,01$ моль/л.

42. При якій умові буде працювати гальванічний елемент, електроди якого зроблені з одного і того ж металу? Скласти схему, написати електронні рівняння електродних процесів і обчислити ЕРС гальванічного елемента, у якому один нікелевий електрод знаходиться в 0,001М розчині, а другий такий же електрод – в 0,01М розчині сульфату нікелю.

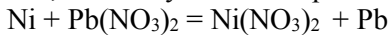
43. Який гальванічний елемент називається концентраційним? Складіть схему, напишіть електронні рівняння електродних процесів і обчисліть ЕРС гальванічного елемента, який складається з срібних електродів, занурених: перший в 0,01н, а другий в 0,1н розчини $AgNO_3$.

44. Скласти схему, написати електронні рівняння електродних процесів і обчислити ЕРС гальванічного елемента, який складається з свинцевої та магнієвої пластин, які були занурені у розчини своїх солей з концентрацією $[Pb^{2+}] = [Mg^{2+}] = 0.01$ моль/л. Чи зміниться ЕРС цього елемента, якщо концентрацію кожного з іонів збільшити в однакове число раз?

45. Скласти схему, написати електронні рівняння електродних процесів та обчислити ЕРС гальванічного елемента, який складається з пластин кадмію та магнію, які занурені у розчини своїх солей з концентрацією $[Mg^{2+}] = [Cd^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$. Чи зміниться значення ЕРС, якщо концентрацію кожного з іонів знизити до $0,01 \text{ моль/л}$.

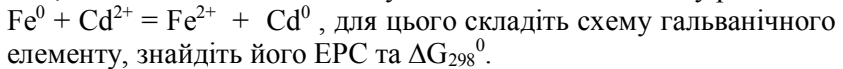
46. Скласти схему гальванічного елемента, який складається з пластин цинку та заліза, які опустили у розчини їх солей. Напишіть електронні рівняння, які відбуваються на аноді та катоді. Якої концентрації треба було б взяти іони заліза (моль/л), щоб ЕРС елемента дорівнювало нулю, якщо $[Zn^{2+}] = 0,001 \text{ моль/л}$.

47. Скласти схему гальванічного елемента, в основі якого лежить реакція, яка відбувається за рівнянням:



Напишіть електронні рівняння анодного і катодного процесів. Обчисліть ЕРС цього елемента, якщо $[Ni^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$, $[Pb^{2+}] = 0,0001 \text{ моль/л}$.

48. Виходячи зі значень стандартних електродних потенціалів вкажіть, чи можна в гальванічному елементі здійснити таку реакцію:



49. Знайдіть ЕРС гальванічного елемента, в якому один електрод залізний, занурений в $0,1 \text{ М}$ розчин $FeSO_4$, а другий – водневий, занурений в $0,01 \text{ М}$ розчин $NaOH$; ступені дисоціації відповідно рівні 60% і 100% . Складіть схему гальванічного елемента та напишіть реакції, які протікають на електродах.

50. Знайдіть ЕРС гальванічного елемента:

$Pt, H_2 / 0,008 \text{ н } NaOH // 0,006 \text{ н } HCl / H_2, Pt$, якщо коефіцієнти активності іонів: $f_{H^+} = 0,944$; $f_{OH^-} = 0,916$. Складіть схему елемента. Ступінь дисоціації наведених електролітів прийнято рівною 100% .

51. Які процеси відбуваються на електродах мідного концентраційного гальванічного елемента, якщо у одного з електродів $C_{Cu^{+2}} = 1 \text{ моль/л}$, а другого $-1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Складіть схему гальванічного елемента, напишіть реакції, які відбуваються на катоді і аноді. В якому напрямку рухаються електрони в зовнішньому колі? Відповідь дайте, виходячи з ЕРС та ΔG_{298}^0 цього кола.

52. Концентраційний гальванічний елемент складається з магнієвих електродів, один з яких занурений в 2 М розчин $MgSO_4$, а другий в $0,001 \text{ н}$ розчин $MgSO_4$. Ступінь дисоціації $0,001 \text{ н } MgSO_4$.

дорівнює 87%. Складіть схему гальванічного елементу, напишіть реакції, які відбуваються на електродах та знайдіть ступінь дисоціації MgSO_4 в 2М розчині, якщо ЕРС кола дорівнює 0,103В.

53. Концентраційний гальванічний елемент складається з водневих електродів, один з яких занурений в 0,01н розчин HCOOH , а другий в 1н CH_3COOH . Константи дисоціації кислот відповідно рівні: $K_{\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$, а $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Складіть схему гальванічного елементу, напишіть реакції, які протікають на електродах та знайдіть ЕРС цього елементу.

54. Обчисліть ЕРС гальванічного елементу, утвореного срібним електродом, зануреним в 0,01М AgNO_3 та водневим електродом в 0,02н H_2SO_4 , якщо $f_{\text{Ag}^+} = 0,924$, а $f_{\text{H}^+} = 0,88$. Напишіть схему гальванічного елементу та рівняння реакцій, які протікають на електродах, а також знайдіть ΔG_{298}^0 цього кола.

$$(\alpha_{\text{AgNO}_3} = 0,93; \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,58)$$

55. Магнієву пластинку опустили в розчин своєї солі. При цьому електродний потенціал магнію дорівнював -2,41В. Обчислити концентрацію іонів магнію (в моль/л).

56. Стандартний електродний потенціал нікеля, більше ніж кобальта. Чи зміниться це відношення, якщо виміряти потенціал нікеля у розчині його іонів з концентрацією 0,001моль/л, а потенціали кобальту у розчині з концентрацією іонів 0,1моль/л?

57. Гранічна еквівалентна електропровідність HCN при 25⁰ дорівнює 42,8ом⁻¹ см² г-екв⁻¹, а константа дисоціації становить $7,9 \cdot 10^{-10}$. Знайдіть електропровідність розчину HCN , концентрація якого становить 0,2н.

58. Знайдіть ступінь дисоціації CH_3COOH в розчині, концентрація якого 1моль/л, якщо еквівалентна електропровідність цього розчину 1,32 ом⁻¹ см² г-екв⁻¹, а $\lambda_{\infty} = 39,1$ ом⁻¹ см² г-екв⁻¹.

59. Ступінь дисоціації NH_4OH при концентрації цього розчину 0,5екв/л дорівнює $4,82 \cdot 10^{-2}$, а еквівалентна електропровідність - 0,135ом⁻¹ см² г-екв⁻¹. Знайдіть λ_{∞} цього розчину.

60. Електричні рухливості іонів Na^+ і Cl^- в 0.1н розчині NaCl при 298К відповідно дорівнюють $42,6 \cdot 10^{-5}$ та $68,0 \cdot 10^{-5}$ ом⁻¹ см² г-екв⁻¹. Розрахуйте питому електропровідність цього розчину.

61. Розчин слабкої кислоти HA при 298К та розведені 32л має еквівалентну електропровідність 9,2 ом⁻¹ см² г-екв⁻¹, а при граничному розбавленні вона складає 398 ом⁻¹ см² г-екв⁻¹. Розрахуйте константу дисоціації кислоти.

62. Чи змінюється ступінь дисоціації слабкого електроліту у водному розчині з розбавленням? Розрахуйте значення ступеню дисоціації та еквівалентної електропровідності розчину HCN концентрації 0,035 моль/л. ($K_{\text{дис}} = 6,6 \cdot 10^{-8}$; $\lambda_{\infty} = 41,6 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г екв}^{-1}$).
63. Еквівалентна електропровідність оцтової кислоти з концентрацією 1,59 10^{-4} моль/л дорівнює 12,77 $\text{ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г екв}^{-1}$. Знайдіть константу дисоціації, якщо рухливість іона H^+ та ацетат іона відповідно рівна 34,98 $\text{ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г екв}^{-1}$ та 4,00 $\text{ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г екв}^{-1}$.
64. Що таке еквівалентна електропровідність? Еквівалентна електропровідність 0,01н розчину амоніаку у воді дорівнює 1,08 $10 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г-екв}^{-1}$. Якщо рухливість іону амонію рівна 7,4 $\text{ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г-екв}^{-1}$, а іону гідроксилу – 19,75 $\text{ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г-екв}^{-1}$, то, чому дорівнює ступінь дисоціації та константа дисоціації NH_4OH ?
65. Константа дисоціації оцтової кислоти дорівнює 1,76 $10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г-екв}^{-1}$. Знайдіть для 0,1н розчину CH_3COOH концентрацію іонів H^+ та еквівалентну електропровідність, якщо $\lambda_{\infty} = 309,7 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г-екв}^{-1}$.
66. Еквівалентна електропровідність гранично розбавлених розчинів KCl, KNO_3 , AgNO_3 при 25 $^{\circ}\text{C}$ дорівнює відповідно 149,9; 145,0; 133,4 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Знайдіть еквівалентну електропровідність розчину AgCl при 25 $^{\circ}\text{C}$.
67. Еквівалентна електропровідність гранично розбавлених розчинів HCl, NaCl, CH_3COONa при 25 $^{\circ}\text{C}$ дорівнює відповідно 425,0; 128,1; 91,0 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Знайдіть еквівалентну електропровідність розчину оцтової кислоти при 25 $^{\circ}\text{C}$.
68. Питома електропровідність 4% розчину H_2SO_4 при 18 $^{\circ}\text{C}$ дорівнює відповідно 0,168 $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$, густина розчину 1,026 г/см^3 . Знайдіть еквівалентну електропровідність розчину.
69. Розрахуйте стандартний потенціал електроду $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^0$ для електродів $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0$ та $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$.
70. ЕРС елемента Pt | H_2 | HCl || AgCl | Ag при 25 $^{\circ}\text{C}$ дорівнює 0,322В. Знайдіть рН розчину HCl.
71. Еквівалентна електропровідність водного розчину сильного електроліту при 25 $^{\circ}\text{C}$ дорівнює 109,9 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при концентрації $6,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, та 106,1 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при концентрації $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Знайдіть еквівалентна електропровідність розчину при граничному розбавленні.
72. Питома електропровідність водного розчину KI при 25 $^{\circ}\text{C}$ дорівнює 89,0 $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, а розчину KCl тієї ж концентрації 186,53 $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.

¹. Питома електропровідність розчину який містить обидві солі дорівнює $98,45 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Розрахуйте долю KCl в розчині.

73. Еквівалентна електропровідність водного розчину оцтової кислоти при 25 C^0 дорівнює $12,77 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при концентрації $1,59 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Розрахуйте константу дисоціації кислоти та рН розчину.

74. Еквівалентна електропровідність водного розчину гідроксиду етил амонію ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$) при 25 C^0 дорівнює $232,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Розрахуйте константу дисоціації кислоти, еквівалентну електропровідність розчину, ступінь дисоціації і концентрацію іонів гідроксиду в розчині при розведенні 16 л/моль якщо питома електропровідність розчину при цьому розведенні складає $1,312 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

75. Розрахувати ЕРС елементу $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 (0,01 \text{ моль/л}) || \text{KCl} (0,04 \text{ моль/л}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$ при 25 C^0 .

76. Розрахувати ЕРС елементу $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 (0,01 \text{ моль/л}) || \text{CuSO}_4 (0,04 \text{ моль/л}) | \text{Cu}$ при 25 C^0 .

4.ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Реальне існування систем та речовин в певних умовах залежить не тільки від термодинамічних, а ще й від кінетичних закономірностей.

Кінетичним критерієм реакційної здатності є швидкість реакції, яка в свою чергу, визначається багатьма факторами.

Хімічна кінетика встановлює закони, що визначають швидкість хімічних процесів і з'ясовує роль різних факторів, що впливають на швидкість і механізм реакції.

Закономірності кінетики хімічних процесів суттєво залежать від фазового складу системи. Тому розрізняють:

1)гомогенні процеси — вихідні речовини і продукти реакції знаходяться в одній і тій же фазі. Сфера реакції — весь об'єм системи;

2)гетерогенні процеси — реагуючі речовини знаходяться в різних фазах. Сфера реакції — поверхня розділу фаз.

Основні поняття формальної хімічної кінетики є швидкість, константа швидкості хімічної реакції, порядок та молекулярність.

Швидкість хімічної реакції вимірюють числом молекул (або молей) даної речовини, що реагують в одиницю часу в одиниці

об'єму.

Середню швидкість хімічної реакції можна визначити за зміною концентрації речовини за час $\tau_2 - \tau_1$

$$\bar{v} = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{n_2 - n_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \quad (4.1)$$

де n_1, n_2 кількість речовини відповідно початкова (в момент часу τ_1) та в момент часу τ_2 ; V об'єм; $\Delta c, \Delta \tau$ - відповідно зміна концентрації речовини та зміна часу реакції.

Істинна швидкість записується у вигляді:

$$v_{\text{іст.}} = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau} = \pm \frac{dc}{d\tau} \quad (4.2)$$

де n — кількість речовини в момент часу τ , c - концентрація речовини в момент часу τ , V об'єм.

Знак «+» для продуктів реакції, знак «-» — для вихідних речовин, щоб швидкість мала позитивне значення.

Основний постулат хімічної кінетики — **закон діючих мас** — визначає залежність швидкості від концентрації розчину реагуючих речовин.

Швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, взятих у деяких степенях.

Наприклад, якщо реагують речовини А і В, то:

$$V = k \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \quad (4.3)$$

Коефіцієнт пропорційності k для кожної реакції при сталій температурі є величиною сталою і називається **константою швидкості реакції**.

Вона чисельно рівна швидкості реакції в умовах, коли концентрації кожної з вихідних речовин рівні одиниці. Залежить від тих самих факторів, що і швидкість, крім одного — концентрації. Вона не залежить від концентрації. Визначення константи швидкості — одна з основних задач кінетичного експерименту, тому що вона відображає кількість активних зіткнень між молекулами, що вступають в реакцію, тобто механізм хімічної реакції.

Показники ступені (n_1, n_2), до яких піднесені значення концентрації відповідних речовин (C_A, C_B), називаються **порядком реакції** за відповідною речовиною. Загальний порядок рівний сумі порядків реакцій за кожною речовиною, або сумі порядків ступенів

$n = n_1 + n_2$ Раніше вважалося, що порядок реакції просто рівний стехіометричному коефіцієнту, з яким входить дана речовина в хімічну реакцію. Проте, це буває дуже рідко. Стехіометричні коефіцієнти можуть бути досить великими, порядок же реакції не перевищує трьох.

Загальний вигляд рівняння (3), що пов'язує швидкість хімічної реакції, константу швидкості та концентрації реагуючих речовин А і В, що піднесені до певних показників степені (n_1, n_2) називається **кінетичним рівнянням**.

Хімічні реакції класифікують за числом молекул, що беруть участь у елементарному акті хімічної реакції.

Число частинок (молекул, радикалів, атомів), що беруть участь у елементарній реакції, або в елементарному акті хімічної реакції, називається молекулярністю реакції.

Таким чином, розрізняють моно-, бі-, тримолекулярні реакції. Молекулярність реакції завжди цілочисельна, позитивна і не перевищує трьох.

Порядок реакції може бути і не цілочисельним і не співпадати ні з сумою стехіометричних коефіцієнтів хімічних рівнянь реакції, ні з молекулярністю окремих її елементарних стадій.

Порядок реакції відбиває сумарну кінетичну залежність швидкості всієї багатостадійної реакції від концентрації реагуючих речовин, а молекулярність — механізм елементарних стадій складного процесу.

В зв'язку з цим порядок і молекулярність співпадають лише для простих за механізмом реакцій.

До реакцій **нульового порядку** відносять такі, що мають кінетичне рівняння:

$$v_0 = k_0 \cdot c^0 \quad (4.4)$$

Константа швидкості реакції цього порядку визначається за рівнянням:

$$k_0 = \frac{1}{\tau} \cdot (c_0 - c_\tau); \quad [k_0] = \text{моль} / \text{л} \cdot \text{с} \quad (4.5)$$

де τ - час реакції; c_0, c_τ — концентрації реагуючої речовини відповідно початкова (c_0) і в момент часу τ .

Час напіврозкладу для реакцій цього порядку:

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2 \cdot k_0}, \quad (4.6)$$

де C_0 — початкова концентрація реагуючої речовини, k_0 — константа швидкості реакції нульового порядку.

Для реакції **першого порядку** характерне кінетичне рівняння:

$$v_1 = k_1 \cdot c^1 \quad (4.7)$$

Константа швидкості реакції цього порядку визначається рівнянням:

$$k_1 = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{c_0}{c_\tau}; \quad [k_1] = \text{час}^{-1}, \quad (4.8)$$

Час напіврозкладу визначається:

$$\tau_{1/2} = \frac{2,303 \cdot \lg 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}, \quad (4.9)$$

Реакції **другого порядку** мають таке кінетичне рівняння:

$$v_2 = k_2 \cdot c^2 = k_2 \cdot c^1 \cdot c^2, \quad (4.10)$$

У випадку, коли $C_A = C_B$, тобто вихідні концентрації реагуючих речовин рівні, **константа швидкості** визначається за рівнянням:

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c_\tau} - \frac{1}{c_0} \right); \quad [k_2] = (\text{моль} / \text{л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \quad (4.11)$$

Час напіврозкладу складає:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot c_0}$$

У випадку, коли $C_A \neq C_B$, тобто вихідні концентрації реагуючих речовин різні, **константа швидкості реакції другого порядку** визначається за рівнянням:

$$k_2 = \frac{2,303}{\tau(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \quad (4.12)$$

де a, b — вихідні концентрації речовин А, В; $(a-x)$ та $(b-x)$ — концентрації речовин А і В в момент часу τ .

Для реакції **третього порядку** у випадку коли $C_A = C_B = C_D$, **константа швидкості** визначається:

$$k_3 = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{c_r^2} - \frac{1}{c_0^2} \right); \quad [k_3] = (\text{моль/л})^{-2} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (4.13)$$

Час напіврозкладу:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k_3 \cdot c_0^2}, \quad (4.14)$$

У випадку, коли $c_A \neq c_B \neq c_D$, константа швидкості розраховується за рівнянням:

$$k_3 = \frac{2,303}{\tau(a-b)(b-d)(d-a)} \lg \left[\left(\frac{a}{a-x} \right)^{b-d} \cdot \left(\frac{b}{b-x} \right)^{d-a} \cdot \left(\frac{d}{d-x} \right)^{a-b} \right], \quad (4.15)$$

Де a, b, d — вихідні концентрації реагуючих речовин, $(a-x), (b-x), (d-x)$ — концентрації речовин в момент часу τ .

Швидкість хімічної реакції залежить також від температури.

Для приблизної оцінки впливу температури на характер перебігу хімічної реакції користуються емпірично встановленим правилом Ван-Гоффа: при підвищенні температури на 10°C , швидкість реакції зростає приблизно у 2-4 рази.

$$\frac{\nu_{T_2}}{\nu_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (4.16)$$

де ν_{T_2}, ν_{T_1} — швидкість реакції при температурі T_2 та T_1 , γ - температурний коефіцієнт реакції.

Більш того, температурну залежність швидкості хімічної реакції можна визначити за допомогою рівняння Арреніуса, що пов'язує підвищення швидкості з енергією активації реакції:

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{E_{акт.}}{RT}} \quad (4.17)$$

де K — константа швидкості реакції, $E_{акт.}$ — енергія активації, R — газова стала, T — температура.

Для розрахунку енергії активації використовують рівняння:

$$E_{акт.} = \frac{R \cdot 2,303 (\lg k_{T_2} - \lg k_{T_1})}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (4.18)$$

де k_{T_2}, k_{T_1} — константа швидкості реакції відповідно при температурі T_2 та T_1 , R — газова стала, T_2, T_1 — температура реакції T_2 та T_1 .

Контрольні запитання:

1. Що вивчає кінетика?Що відноситься до основних понять кінетики?
2. Що таке швидкість хімічної реакції?Що таке середня та істинна швидкість реакції?Який основний постулат кінетики?
3. Що таке константи швидкості реакції, від яких факторів вона залежить?
4. Що таке кінетичне рівняння?
5. Що таке порядок реакції?
6. Що таке молекулярність реакції?
7. Виведіть кінетичне рівняння необоротної реакції:
 - 7.1 нульового
 - 7.2 першого
 - 7.3 другого
 - 7.4 третього
 - 7.5 n-ного порядку
8. Що таке час напіврозкладу?Чому він дорівнює для реакцій 0,1,2, порядків?
9. Зіставте константи швидкості двох реакцій 1 порядку, якщо час напіврозкладу першої реакції в 5 разів більший, ніж другої реакції.
10. Яка з односторонніх реакцій закінчується раніше при однакових вихідних концентраціях та однакових константах швидкості: реакція 1,2 чи 3 порядку?
11. Які методи використовують для визначення порядку реакції?
12. Як залежить швидкість хімічної реакції від температури (правило Вант-Гоффа, рівняння Арреніуса).
13. Як експериментально можна визначити енергію активації?

Приклади розв'язку задач

1. Як зміниться швидкість реакції $2A + B = A_2B$, якщо концентрацію речовини A збільшити в два рази, а речовини B —зменшити в два рази.

Розв'язок: До зміни концентрацій речовин A і B швидкість прямої хімічної реакції дорівнювала $V'_{x.p.} = k[A]^2 \cdot [B]$. Після зміни концентрацій речовин A і B швидкість прямої хімічної реакції

$$V''_{x.p.} = k[2A]^2 \cdot \left[\frac{1}{2}B\right] = 2k[A]^2[B]$$

визначалась за формулою:

$$\frac{V''}{V'} = \frac{2k[A^2][B]}{k[A]^2[B]} = 2(\text{рази})$$

Звідси :

Відповідь: зросте у 2 рази.

2. У скільки разів зросте швидкість хімічної реакції при підвищенні температури на 30° , якщо температурний коефіцієнт (γ) дорівнює 3?

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Розв'язок: Згідно закону Вант Гоффа

При підвищенні температури швидкість зросте:

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = 3^3 = 27(\text{разів})$$

Відповідь: 27 разів.

3. Сахароза у 0,5н розчині хлористоводневої кислоти за 20 хвилин гідролізується на 50%. Визначить час, за який гідроліз сахарози пройде на 75% та 90%. Реакція гідролізу сахарози – реакція першого порядку.

Розв'язок: Час, за який пройде гідроліз сахарози, розрахуємо за

$$\tau = \frac{2,3}{k_1} \lg \frac{C_0}{C\tau}$$

формулою:

Для розрахунку часу гідролізу сахарози необхідно визначити спочатку константу швидкості реакції (k_1). Для цього вихідну концентрацію (C_0) сахарози приймаємо за 100%. Якщо за 20 хвилин гідролізується 50% сахарози, тоді діюча концентрація сахарози ($C\tau$) складає $100 - 50 = 50$. Розрахуємо константу швидкості реакції гідролізу:

$$k_1 = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_0}{C\tau}$$

$$k_1 = \frac{2,3}{20 \cdot 60} \lg \frac{100}{50} = 5,77 \cdot 10^{-4} (\text{сек}^{-1})$$

Тоді час, за який пройде гідроліз 75% сахарози, буде складати:

$$\tau = \frac{2,3}{5,77 \cdot 10^{-4}} \lg \frac{100}{100 - 75} = 2400(\text{сек}) \approx 40(\text{хв})$$

Час, за який пройде гідроліз 90%сахарози, буде складати:

$$\tau = \frac{2,3}{5,77 \cdot 10^{-4}} \lg \frac{100}{100 - 90} = 3986(\text{сек}) \approx 66(\text{хв})$$

Відповідь: 40 хвил; 66 хвил.

4. Реакція розкладу N_2O_5 являється реакцією першого порядку, константа швидкості якої складає $0,002 \text{ хв}^{-1}$. Визначить, який відсоток N_2O_5 розкладеться за 2 години?

Розв'язок: Вихідну концентрацію (C_0) N_2O_5 приймаємо за 100% .

Тоді діюча концентрація (C_τ) N_2O_5 складає (100-x). Розрахуємо

діючу концентрацію (C_τ) N_2O_5 , використовуючи рівняння для визначення константи швидкості першого порядку:

$$k_1 = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_\tau}$$

$$0,002 = \frac{2,3}{2 \cdot 60} \lg \frac{100}{100 - x}$$

$$0,002 = 0,01917 [\lg 100 - \lg(100 - x)]$$

$$\lg(100 - x) = 1,89$$

Звідси: $x = 21,35\%$ - цей відсоток N_2O_5 розкладеться за 2 години.

Відповідь: 21, 35%.

5. Константа швидкості реакції дегідрювання метиламіну $CH_3NH_2 \rightarrow HCN + 2H_2$ дорівнює $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ при $913^\circ K$. За який час концентрація метиламіну зменшиться у два рази? Чому дорівнює середній час життя молекули метиламіну?

Розв'язок: Час, за який концентрація метиламіну зменшиться у 2 рази, розрахуємо за формулою:

$$\tau_{1/2} = \frac{\lg 2}{k} = \frac{2,3 \lg 2}{k} = \frac{0,69}{k}$$

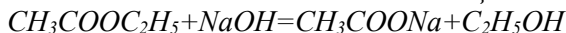
$$\tau_{1/2} = \frac{0,69}{5 \cdot 10^{-3}} = 138(\text{сек})$$

Знаходимо середній час життя молекули метиламіну:

$$\bar{\tau} = \frac{1}{k}, \quad \bar{\tau} = \frac{1}{5 \cdot 10^{-3}} = 200(\text{сек})$$

Відповідь: 138 сек, 200 сек.

6. Константа швидкості омилення оцтовоетилового ефіру



Складає 5,4 хв.⁻¹ (моль/л)⁻¹. Який відсоток ефіру прореагує за 10 хвилин, якщо вихідні концентрації ефіру та гідроксиду натрію рівні і складають 0,02г-екв/л.

Розв'язок: Згідно рівнянню

знаходимо діючу концентрацію ($C\tau$) ефіру:

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C\tau} - \frac{1}{C_0} \right)$$

$$5,4 = \frac{1}{10} \left(\frac{1}{C\tau} - \frac{1}{0,02} \right)$$

$$\frac{1}{C\tau} = 54 + 50$$

$$C\tau = \frac{1}{104} = 9,615 \cdot 10^{-3} \text{ г-екв / л}$$

Тоді прореагувало ефіру за 10 хвилин

$$C_0 - C\tau = 0,02 - 0,009615 = 0,0104 \text{ г-екв / л}$$

Це складає такий відсоток від вихідної концентрації ефіру:

$$100\% - 0,02 \text{ г-екв/л}$$

$$x\% - 0,0104 \text{ г-екв/л}$$

$$x = \frac{0,0104 \cdot 100}{0,02} = 51,92\%$$

Відповідь: 51,92%.

7. 0,01н розчин оцтовоетилового ефіру при 293⁰ К омилюється 0,002н розчином гідроксиду натрію за 23 хвилини на 10%. Визначити константу швидкості цієї реакції (реакція другого порядку).

Розв'язок: Знаходимо константу швидкості реакції згідно рівняння:

$$k_2 = \frac{2,3}{\tau(a-\vartheta)} \lg \frac{\vartheta(a-x)}{a(\vartheta-x)}$$

Згідно умови задачі прореагувало 10% ефіру, тоді x складає:

$$0,01 \cdot 0,1 = 0,001 \text{ (г-екв/л)}$$

Така ж кількість прореагує і гідроксиду натрію за цей час. Тоді:

$$k_2 = \frac{2,3}{23(0,01 - 0,002)} \lg \frac{0,002(0,01 - 0,001)}{0,01(0,002 - 0,001)} = 3,19xv^{-1} \cdot (z - ekv / л)^{-1}$$

Відповідь: $3,19xv^{-1} \cdot (z - ekv / л)^{-1}$

8. Температурний коефіцієнт реакції дорівнює 3,5. Константа швидкості цієї ж реакції при $15^{\circ}C$ дорівнює $0,2 \text{сек}^{-1}$. Яка константа швидкості реакції при $40^{\circ}C$?

Розв'язок: Згідно з рівнянням Вант-Гоффа:

$$\frac{k_{15+25}}{k_{15}} = \gamma^{\frac{25}{10}} = 3,5^{2,5}$$

$$k_{40} = 3,5^{2,5} \cdot 0,2 = 4,6(\text{сек}^{-1})$$

Відповідь: $4,6 \text{сек}^{-1}$.

9. Константа швидкості реакції при $300^{\circ}K$ дорівнює $0,02$, а при $350^{\circ}K - 0,6$. Яка енергія активації цієї реакції?

Розв'язок: Для двох температур T_1 і T_2 , яким відповідають константи швидкості k_1 і k_2 , згідно з рівнянням Арреніуса можна одержати систему рівнянь:

$$\lg k_1 = \lg k_0 - \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T_1}$$

$$\lg k_2 = \lg k_0 - \frac{E}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T_2}$$

Звідси:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E = \frac{2,3R \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$E = \frac{2,3 \lg \frac{0,6}{0,2}}{\frac{1}{300} - \frac{1}{350}} = 59400 = 59,4 (\text{кДж} / \text{моль})$$

Відповідь: 59,4 кДж/моль.

10. В гомогенній системі $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) = \text{COCl}_2(g)$ при певній температурі концентрації реагуючих речовин складають: $[\text{CO}] = 0,2$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,3$ моль/л; $[\text{COCl}_2] = 1,2$ моль/л. Обчисліть константу рівноваги та вихідні концентрації хлору і моно оксиду вуглецю.

Розв'язок: Обчислюємо константу рівноваги:

$$K = \frac{[\text{COCl}_2]_{\text{рів.}}}{[\text{CO}]_{\text{рів.}} \cdot [\text{Cl}_2]_{\text{рів.}}} = \frac{1,2}{0,2 \cdot 0,3} = 20$$

Визначаємо вихідні концентрації CO і Cl₂. За рівнянням реакції на утворення 1 моль COCl₂ витрачається по 1 моль CO і Cl₂.

Отже:

$$[\text{CO}]_{\text{вих.}} = [\text{COCl}_2] + [\text{CO}] = 1,2 + 0,2 = 1,4 (\text{моль/л})$$

$$[\text{Cl}_2]_{\text{вих.}} = [\text{COCl}_2] + [\text{Cl}_2] = 1,2 + 0,3 = 1,5 (\text{моль/л})$$

Відповідь: 1,4; 1,5 моль/л.

11. Константа рівноваги реакції $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ дорівнює 1. Обчисліть рівноважні концентрації CO і H₂, якщо вихідні концентрації CO₂ і H₂ складають 1 моль/л і 2 моль/л відповідно.

Розв'язок: _Визначаємо рівноважні концентрації CO₂ і H₂. За рівнянням реакції з 1 моль CO₂ та 1 моль H₂ утворюється по 1 моль CO і H₂O. Позначимо рівноважні концентрації CO і H₂O через x. Тоді рівноважні концентрації CO₂ і H₂ складають:

$$[\text{CO}_2] = [\text{CO}_2]_{\text{вих.}} - x = 1 - x$$

$$[\text{H}_2] = [\text{H}_2]_{\text{вих.}} - x = 2 - x$$

Обчислюємо рівноважні концентрації через константу рівноваги:

$$K = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{x \cdot x}{(1-x)(2-x)} = 1$$

$$x^2 = 2 - 2x - x + x^2$$

$$3x = 2$$

$$x = 2,3 = 0,67 \text{ моль/л}$$

Таким чином рівноважні концентрації складають:

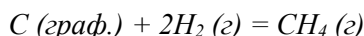
$$[CO] = [H_2O] = 0,67 \text{ моль/л}$$

$$[CO_2] = 1 - 0,67 = 0,33 \text{ моль/л}$$

$$[H_2] = 2 - 0,67 = 1,33 \text{ моль/л}$$

Відповідь: 0,67; 0,33; 1,33 моль/л.

12. Розрахуйте константи K_p і K_c хімічної рівноваги гетерогенної реакції при температурі $25^\circ C$



Якщо рівноважний парціальний тиск H_2 і CH_4 складає відповідно $0,186 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ і $0,6 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$. Знайдіть ΔG хімічної реакції.

Розв'язок: Знаходимо K_p хімічної рівноваги:

$$K_p = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}; K_p = \frac{0,6 \cdot 10^5}{(0,186 \cdot 10^5)^2} = 1,734 \cdot 10^{-4}$$

Згідно рівняння $K_p = K_c (R \cdot T)^{\Delta n}$ обчислюємо K_c хімічної рівноваги:

$$\Delta n = n_{\text{прод. реак.}} - n_{\text{вихід. речов.}} = 1 - 2 = -1$$

$$K_c = \frac{1,734 \cdot 10^{-4}}{(8,314 \cdot 298)^{-1}} = 0,429$$

Обчислюємо ΔG хімічної реакції згідно рівняння ізобари

$$\Delta G_{x.p} = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G_{x.p.} = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln 1,734 \cdot 10^{-4} = 21455,5 = 21,45 (\text{кДж/моль})$$

Відповідь: 21,45 кДж/моль; $1,734 \cdot 10^{-4}$; 0,429.

Задачі для самостійного рішення

1. Встановлено, що реакція $C_2H_4Cl_2(г) = C_2H_3Cl(г) + HCl(г)$, є реакцією першого порядку і при $450^\circ C$ її константа швидкості складає $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$. Розрахувати час, за який прореагує половина вихідної речовини (діхлоретану). Скільки часу потрібно, щоб діхлоретан прореагував на 90%?

2. Гідроліз бутілацетату у лужному середовищі є реакцією другого порядку. За який час прореагує 70% ефіру, якщо вихідні

концентрації ефіру і NaOH рівні і становлять 0,05 моль/л, а константа швидкості цієї реакції $3,93 \text{ хв.}^{-1} (\text{моль/л})^{-1}$?

3. Розчин оцтовоетілового ефіру концентрації 0,01 моль/л при 293°K омиляється 0,002 моль/л гідроксиду натрію за 23 хвилини на 15%. Визначить константу швидкості цієї реакції.

4. Константа швидкості реакції $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ при 349°C дорівнює 3,8, а при $395^\circ\text{C} - 15,5$. Розрахувати енергію активації цієї реакції і константу при 450°C .

5. Встановлено, що реакція $2\text{HI} = \text{I}_2 + \text{H}_2$ протікає по другому порядку. При вихідній концентрації HI 0,2 моль/л період напіврозпаду складає 30 сек. Обчисліть константу швидкості цієї реакції і період напіврозпаду при вихідній концентрації HI 0,02 моль/л.

6. Як зміниться швидкість реакції при підвищенні температури на 60°C , якщо температурний коефіцієнт швидкості даної реакції дорівнює 2?

7. Константа швидкості реакції розкладу N_2O , яка проходить за рівнянням: $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ складає $5 \cdot 10^{-4}$. Вихідна концентрація N_2O дорівнює 6 моль/л. Розрахувати початкову швидкість цієї реакції і швидкість, коли розкладеться 50% N_2O .

8. В системі $\text{A}(\text{г}) + \text{B}(\text{г}) = \text{C}(\text{г})$ рівноважні концентрації складають: $[\text{A}] = 0,6 \text{ моль/л}$, $[\text{B}] = 1,2 \text{ моль/л}$, $[\text{C}] = 2,16 \text{ моль/л}$. Знайти константу рівноваги цієї реакції і вихідні концентрації речовин А і В.

9. За скільки хвилин завершиться реакція при 200°C , якщо при 230°C вона проходить за 20 хвилин ($\gamma = 3$)?

10. Константа рівноваги гомогенної системи $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ складає 1,0 при певній температурі. Обчислити рівноважні концентрації всіх реагуючих речовин, якщо вихідні концентрації були такими: $[\text{CO}] = 0,1 \text{ моль/л}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,4 \text{ моль/л}$.

11. Гетерогенна реакція $\text{C}(\text{кр.}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г})$ при температурі 500°C і постійному тиску проходить при таких рівноважних парціальних тисках: $P_{\text{H}_2} = 4,5 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$; $P_{\text{CH}_4} = 3,0 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$. Розрахувати K_p , K_c і $A_{\text{мак}}$ цієї реакції.

12. В скільки разів зміниться швидкість прямої та зворотної реакції в системі $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$, якщо об'єм газової суміші зменшиться в три рази? В який бік зміститься рівновага системи? Докажіть математично.

13. Константа рівноваги гомогенної системи $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ при 850°C дорівнює 1. Обчислити концентрації усіх речовин при рівновазі, якщо вихідні концентрації: $[\text{CO}]_{\text{вихід}} = 3 \text{ моль/л}$; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{вихід}} = 2 \text{ моль/л}$.

14. Окислення сірки та її диоксида відбувається за рівнянням:
а) $\text{S}(\text{к}) + \text{O}_2 = \text{SO}_2(\text{к})$ б) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3(\text{г})$; Як зміниться швидкість цих реакцій, якщо об'єми кожної з систем зменшити у чотири рази? Докажіть математично.

15. Реакція іде за рівнянням $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$. Концентрації вихідних речовин до початку реакції були $[\text{N}_2] = 0,049 \text{ моль/л}$; $[\text{O}_2] = 0,01 \text{ моль/л}$. Обчислити концентрацію цих речовин у момент, коли $[\text{NO}] = 0,005 \text{ моль/л}$.

16. Реакція іде за рівнянням $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$. Концентрації речовин, які у ній беруть участь, були $[\text{N}_2] = 0,80 \text{ моль/л}$; $[\text{NH}_3] = 0,10 \text{ моль/л}$; $[\text{H}_2] = 1,5 \text{ моль/л}$. Обчислити концентрацію водню та амоніаку, коли $[\text{N}_2] = 0,5 \text{ моль/л}$.

17. Реакція іде за рівнянням $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$. Константа швидкості цієї реакції при деякій температурі дорівнює 0,16. Вихідні концентрації реагуючих речовин $[\text{H}_2] = 0,04 \text{ моль/л}$; $[\text{I}_2] = 0,05 \text{ моль/л}$. Обчислити початкову швидкість реакції і її швидкість, коли $[\text{H}_2] = 0,3 \text{ моль/л}$.

18. В гомогенній системі $\text{A} + 2\text{B} = \text{C}$ рівноважні концентрації реагуючих газів: $[\text{A}] = 0,06 \text{ моль/л}$; $[\text{B}] = 0,12 \text{ моль/л}$; $[\text{C}] = 0,216 \text{ моль/л}$. Обчислити константу рівноваги системи та вихідні концентрації речовин А і В.

19. В гомогенній газовій системі $\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$ рівновага встановилася при концентраціях $[\text{B}] = 0,05 \text{ моль/л}$; $[\text{C}] = 0,02 \text{ моль/л}$. Константа рівноваги системи дорівнює 0,04. Обчислити вихідні концентрації речовин А і В.

20. Рівновага гомогенної системи $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$ встановилася при таких концентраціях реагуючих речовин $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{рівноваж}} = 0,14 \text{ моль/л}$; $[\text{Cl}_2]_{\text{рівноваж}} = 0,14 \text{ моль/л}$; $[\text{O}_2]_{\text{рівноваж}} = 0,32 \text{ моль/л}$; $[\text{HCl}]_{\text{рівноваж}} = 0,20 \text{ моль/л}$. Обчислити вихідні концентрації хлороводню і кисню.

21. Обчислити константу рівноваги для гомогенної системи $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ якщо рівноважні концентрації реагуючих речовин: $[\text{CO}]_{\text{рівноваж}} = 0,004 \text{ моль/л}$; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{рівноваж}} = 0,064 \text{ моль/л}$; $[\text{CO}_2]_{\text{рівноваж}} = 0,016 \text{ моль/л}$; $[\text{H}_2]_{\text{рівноваж}} = 0,016 \text{ моль/л}$. Чому дорівнюють вихідні концентрації води і СО?

- 22.** Константа рівноваги гомогенної системи $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2(\text{г})$ при деякій температурі дорівнює 1. Обчислити рівноважні концентрації усіх реагуючих речовин, якщо вихідні концентрації $[\text{CO}]_{\text{вихід}} = 1,0$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{вихід}} = 4,0$ моль/л.
- 23.** Константа рівноваги гомогенної системи $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ при деякій температурі дорівнює 0,1. Рівноважні концентрації водню та аміаку дорівнюють відповідно 0,2 та 0,08 моль/л. Обчислити рівноважну та вихідну концентрацію азоту.
- 24.** При деякій температурі рівновага гомогенної системи $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ встановилася при таких концентраціях реагуючих речовин: $[\text{NO}] = 0,2$ моль/л; $[\text{NO}_2] = 0,1$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,1$ моль/л. Обчислити константу рівноваги та вихідні концентрації NO і O_2 .
- 25.** Чому при зміні тиску зміщується рівновага системи $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ і не зміщується рівновага системи $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$? Відповідь мотивуйте на основі розрахунку швидкості прямої та зворотної реакції в цих системах до та після зміни тиску. Напишіть вираз для констант рівноваги кожної з даних систем.
- 26.** Вихідні концентрації $[\text{NO}]$ і $[\text{Cl}_2]$ в гомогенній системі $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$ складають відповідно 0,5 і 0,2 моль/л. Обчислити константу рівноваги, якщо до моменту наступу рівноваги прореагувало 20% NO .
- 27.** Дві реакції протікають при 25°C з однаковою швидкістю. Температурний коефіцієнт швидкості першої реакції дорівнює 2, а другої – 2,5. Знайдіть відношення швидкостей цих реакцій при 95°C .
- 28.** При 150°C деяка реакція закінчується за 16 хвилин. Приймаючи температурний коефіцієнт швидкості реакції рівним 2,5, розрахуйте через який час закінчиться ця реакція, якщо проводити її:
а) при 200°C ; б) при 80°C .
- 29.** В скільки разів збільшиться швидкість реакції $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, яка протікає при 298K , якщо енергію активації її зменшити на 4 кДж/моль? Напишіть вираз швидкості прямої реакції та вираз константи рівноваги.
- 30.** Встановлено, що реакція $2\text{HI} = \text{I}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ протікає по другому порядку. При початковій концентрації $[\text{HI}] = 0,2$ моль/л період напіврозпаду дорівнює 30 с. Знайдіть константу швидкості цієї реакції та період напіврозпаду при $[\text{HI}]_{\text{початк}} = 0,02$ моль/л.
- 31.** Реакція $3\text{NaBrO} = \text{NaBrO}_3 + 2\text{NaBr}$ описується кінетичним рівнянням другого порядку з константою швидкості, яка дорівнює

$9,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$. Вихідна концентрація NaBrO складає $0,1 \text{ моль/л}$. За який час прореагує 30% вихідної кількості NaBrO ?

32. Константа швидкості реакції рацемізації $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ в оцтовій кислоті дорівнює $4,94 \cdot 10^{-4} \text{ с}$. Обчислити час, за який прореагує 16% вихідної кількості речовини.

33. Реакція $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ є реакцією другого порядку з константою швидкості $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$. Вихідні концентрації: бензолу – $0,5 \text{ моль/л}$, хлору – $0,05 \text{ моль/л}$. Знайдіть, за який час утворюється половина кількості хлорбензолу.

34. Розпад N_2O_5 є реакцією першого порядку, константа швидкості якої дорівнює $0,002 \text{ хв}^{-1}$. знайдіть, скільки відсотків N_2O_5 розпадається за 2 години.

35. Константа швидкості реакції $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ дорівнює $5,4 \text{ хв}^{-1}(\text{моль/л})^{-1}$. Скільки відсотків ефіру прореагує за 10 хвилин, якщо початкові концентрації лугу і ефіру однакові і дорівнюють $0,02 \text{ моль/л}$.

36. Константа швидкості деякої реакції першого порядку складає $2,06 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$. знайдіть, скільки відсотків вихідної речовини буде розкладено за 25 хвилин і скільки часу буде необхідно для розкладання 95%.

37. $0,01\text{н}$ розчин $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ омилюється $0,002\text{н}$ розчином NaOH на 10% за 23 хвилини. За скільки хвилин омилення пройде на 10%, якщо концентрація NaOH буде дорівнювати $0,005\text{н}$?

38. В скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури від 125°C до 200°C , якщо енергія активації дорівнює 30000 кал .

39. Константа швидкості реакції при 300К дорівнює $0,02$, а при 350К – $0,6$. знайдіть енергію активації цієї реакції. Обчислити час, за який в незворотній мономолекулярній реакції прореагує: а) 18% речовини; б) 75% речовини. Константа швидкості реакції дорівнює $9,67 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$.

Лабораторна робота №13

Тема: фотометричне вивчення кинетики реакції розкладу комплексного іону.

Мета роботи: експериментально знайти константи швидкості реакції при різних температурах і енергію активації.

В результаті підготовки і проведення роботи студент повинен знати основні положення розділу "Хімічна кінетика": швидкість реакції, молекулярність і порядок реакції, кінетичні рівняння реакції першого і другого порядку, визначити константу швидкості і енергію активації за експериментальними даними.

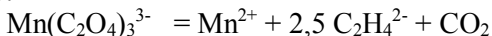
Завдання роботи:

1. Виміряти зміну з часом оптичної густини розчину комплексного іону $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ при різних температурах.
2. Побудувати графік в координатах $\lg D - t$ прирізних температурах і визначити константи швидкості.
3. Побудувати графіки в координатах $\lg K - 1/T$, знайти енергію активації реакції.

Прилади і реактиви: фотоелектроколориметр, секундомір, термостат, піпетки, циліндри на 100мл, стакан на 500мл, штатив, розчини: 0,01 М KMnO_4 ; 0,1 М MnSO_4 ; 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Експериментальна частина

Фотометричне вимірювання застосовується для дослідження швидкості реакції в тих випадках, коли вихідна речовина має колір інший ніж суміш продуктів реакції. Розпад комплексного іону $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ забарвленого в коричневий колір, протікає по рівнянню:



Продукти реакції не мають ніякого забарвлення. Хоча механізм реакції складний, залежність її швидкості від часу описується рівнянням першого порядку:

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{c_0}{c}, \text{ або } \lg c = \lg c_0 - \frac{K}{2,303} t$$

Згідно закону Ламберта-Бугера-Бера оптична густина прямо пропорційна крнцентрації розчину, тоді кінетичне рівняння реакції першого порядку можна записати:

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{D_0}{D}, \text{ або } \lg D = \lg D_0 - \frac{K}{2,303} t$$

Це рівняння на графіку представлено прямою лінією, яку можна використовувати для розрахунку K :

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{K}{2,303}, \quad K = -2,303 \operatorname{tg} \alpha$$

Увімкніть фотоелектроколориметр, вставте синій світлофільтр /440нм/. В пробірку налити 1 мл розчину MnSO_4 і 7 мл розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, одержаний розчин налейте в 10-ти міліметрову кювету і встановіть оптичну густину на 0.

В перший циліндр налити 1 мл розчину MnSO_4 і 7 мл розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, в другий циліндр - 2 мл розчину KMnO_4 . Помістіть обидва циліндри в стакан, відкрити кран з холодною водою і витримати циліндри в стакані з проточною водою до тих пір, поки розчини в циліндрах набудуть температури проточної води T_1 /15-20хв./, виміряти і записати значення температури.

Вилити розчин з першого циліндра в другий, утворюється коричнева комплексна сіль. Налити одержаний розчин в 10-ти мм кювету і виміряти оптичну густину. Перший вимір прийняти за початок досліду, відразу після зливання двох розчинів включити секундомір. Циліндр з розчином комплексної солі постійно тримати в стакані з проточною водою. Через 2, 4, 6 хв. і т.д. від початку досліду наливати розчин із циліндра в кювету і виміряти оптичну густину. Закінчити вимірювання коли оптична густина знизиться до 0,1.

Повторити дослід при кімнатній температурі T_2 . Включити термостат і встановити температуру в термостаті $T_3 = T_2 + 5^\circ$. Налити відповідні розчини в перший і другий циліндри, за допомогою штатива закріпити обидва циліндри в термостаті і витримати їх до тих пір, поки температура стане T_3 /15-20 хв./. Після цього розчини злити і проводити вимірювання оптичної густини, так як в попередніх дослідах. Циліндр з реагуючим розчином тримати в термостаті постійно.

Повторити дослід при температурі $T_4 = T_3 + 5^\circ$.

Результати оформити у вигляді таблиці

Температура реакції T	Час	Оптична густина	Ig D	Константа швидкості K
-------------------------	-----	-----------------	------	-----------------------

Побудувати графіки в координатах $\lg D - t$ для температур T_1 , T_2 , T_3 , T_4 . По тангенсу кута нахилу розрахувати значення константи швидкості K ($K = -2,303 \operatorname{tg} \alpha$). Побудувати графіки в координатах $\ln K - 1/T$. Залежність константи швидкості реакції від температури,

виражається в координатах $\ln K-1/T$ і описується прямою лінією:

$$K_1 = K_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}}, \text{ або } \ln K_1 = \ln K_0 - \frac{E}{RT}$$

За тангенсом кута нахилу розрахувати значення енергії активації:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{R}, \quad E = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

Зробіть висновки до роботи.

ЛІТЕРАТУРА

Основна :

1. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків. “Фоліо” 2005. – 476 с.
2. Киреев В.А. Физическая химия. – Москва. “Химия” 1975.– 775 с.
3. О.В. Білий Фізична хімія, Київ: ЦУЛ, 2002 – 364с.

4. А.И. Болдырев Физическая и коллоидная химия. М. “Высшая школа” 1983. – 405с.
5. М.И. Равич-Щербо, В.В. Новиков Физическая и коллоидная химия. Москва. “Высшая школа” 1985. – 250с.

Додаткова :

1. В.А. Киреев Сокращенный курс физической химии. – М., “Высшая школа”, 1678. – 350с.
2. Д.Г. Кнорре Физическая химия. – М. “Высшая школа”, 1990. – 450с.
3. І.А. Усков Колоїдна хімія. – К. “Высшая школа”, 1988. – 250с.
4. А.С. Мороз, А.Г. Ковальова. Фізична колоїдна хімія. – Львів. “Світ”, 1994.
5. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – Москва “Мир” 1976. – 600 с.
6. Даниэльс Ф., Ольберти Р. Физическая химия. – Москва “Мир” 1988. –645 с.

Додаток А

Добуток розчинності малорозчинних сполук

Сполука	ДР	(-lgДР)
$As_2(C_2O_4)_3$	$2 \cdot 10^{-24}$	23.7
As(OH)3 (свіже осаджений)	$2.1 \cdot 10^{-19}$	18.68

As(OH)3 (після старіння)	$1.3 \cdot 10^{-21}$	20.89
Ag ₃ AsO ₃	$1 \cdot 10^{-17}$	17
Ag ₃ AsO ₄	$1 \cdot 10^{-22}$	22
AgBO ₂	$4 \cdot 10^{-3}$	2.4
AgBr	$5.3 \cdot 10^{-13}$	12.28
AgBrO ₃	$5.5 \cdot 10^{-5}$	4.26
AgC ₂ H ₃ O ₂	$4 \cdot 10^{-3}$	2.4
AgCN	$1.4 \cdot 10^{-16}$	15.84
Ag ₂ CO ₃	$1.2 \cdot 10^{-12}$	11.09
Ag ₂ C ₂ O ₄	$3.5 \cdot 10^{-11}$	10.46
AgCl	$1.78 \cdot 10^{-10}$	9.75
AgClO ₂	$2 \cdot 10^{-4}$	3.7
AgClO ₃	$5.0 \cdot 10^{-2}$	1.3
Ag ₂ CrO ₄	$1.1 \cdot 10^{-12}$	11.95
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1 \cdot 10^{-10}$	10
Ag ₃ Co(CN) ₆	$3.9 \cdot 10^{-26}$	25.41
Ag ₃ Fe(CN) ₆	$1 \cdot 10^{-22}$	22
Ag ₄ Fe(CN) ₆	$8.5 \cdot 10^{-45}$	44.07
Ag ₂ HVO ₄ (2Ag ⁺ , HVO ₄ ²⁻)	$2 \cdot 10^{-14}$	13.7
AgI	$8.3 \cdot 10^{-17}$	16.08
AgIO ₃	$3.0 \cdot 10^{-8}$	7.52
AgMnO ₄	$1.6 \cdot 10^{-3}$	2.79
Ag ₂ MoO ₄	$2.8 \cdot 10^{-12}$	11.55
AgN ₃	$2.9 \cdot 10^{-9}$	8.54
AgNO ₂	$6.0 \cdot 10^{-4}$	3.22
Ag ₂ O (Ag ⁺ , OH ⁻)	$1.6 \cdot 10^{-8}$	7.80
AgOCN	$2.3 \cdot 10^{-7}$	6.64
Ag ₂ PO ₃ F (2Ag ⁺ , PO ₃ F ²⁻)	$8.9 \cdot 10^{-4}$	3.05
Ag ₃ PO ₄	$1.3 \cdot 10^{-20}$	19.89
AgReO ₄	$7.95 \cdot 10^{-5}$	4.10
Ag ₂ S	$2.0 \cdot 10^{-50}$	49.7
AgSCN	$1.1 \cdot 10^{-12}$	11.97

Ag_2SO_3	$1.5 \cdot 10^{-14}$	13.82
$\text{AgSO}_3\text{NH}_2 (\text{Ag}^+, \text{SO}_3\text{NH}_2^-)$	$1 \cdot 10^{-1}$	1
Ag_2SO_4	$1.6 \cdot 10^{-5}$	4.80
AgSeCN	$4.0 \cdot 10^{-16}$	15.40
Ag_2SeO_3	$9.8 \cdot 10^{-16}$	15.01
Ag_2SeO_4	$5.6 \cdot 10^{-8}$	7.25
AgVO_3	$5 \cdot 10^{-7}$	6.3
Ag_2WO_4	$5.5 \cdot 10^{-12}$	11.26
AlAsO_4	$1.6 \cdot 10^{-16}$	15.80
$\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{Al}^{3+}, 3\text{OH}^-)$	$1 \cdot 10^{-32}$	32.0
$\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{AlOH}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$1 \cdot 10^{-23}$	23.0
$\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{H}^+, \text{AlO}_2^-)$	$1.6 \cdot 10^{-13}$	12.80
AlPO_4	$5.75 \cdot 10^{-19}$	18.24
$\text{Am}(\text{OH})_3$	$2.7 \cdot 10^{-20}$	19.57
$\text{Am}(\text{OH})_4$	$1 \cdot 10^{-56}$	56
AuBr	$5.0 \cdot 10^{-17}$	16.3
AuBr_3	$4.0 \cdot 10^{-36}$	35.4
AuCl	$2.0 \cdot 10^{-13}$	12.7
AuCl_3	$3.2 \cdot 10^{-25}$	24.5
AuOH	$7.9 \cdot 10^{-20}$	19.1
$\text{Au}(\text{OH})_3$	$5.5 \cdot 10^{-46}$	45.26
AuI	$1.6 \cdot 10^{-23}$	22.8
AuI_3	$1 \cdot 10^{-46}$	46
$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	$7.8 \cdot 10^{-51}$	50.11
$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$	$5.5 \cdot 10^{-6}$	5.26
BaCO_3	$4.0 \cdot 10^{-10}$	9.40
BaC_2O_4	$1.1 \cdot 10^{-7}$	6.96
BaCrO_4	$1.2 \cdot 10^{-10}$	9.93
BaF_2	$1.1 \cdot 10^{-6}$	5.98
$\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$3 \cdot 10^{-8}$	7.5
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	8.82
BaMnO_4	$2.5 \cdot 10^{-10}$	9.60

BaMoO ₄	$4 \cdot 10^{-8}$	7.40
Ba(OH) ₂	$5.0 \cdot 10^{-3}$	2.3
BaPO ₃ F (Ba ²⁺ , PO ₃ F ⁻)	$4 \cdot 10^{-7}$	6.4
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6 \cdot 10^{-39}$	38.22
Ba ₂ P ₂ O ₇	$3 \cdot 10^{-11}$	10.5
BaPt(CN) ₄	$4 \cdot 10^{-3}$	2.4
Ba(ReO ₄) ₂	$5.25 \cdot 10^{-2}$	1.28
BaSO ₃	$8 \cdot 10^{-7}$	6.1
BaSO ₄	$1.1 \cdot 10^{-10}$	9.97
BaS ₂ O ₃	$1.6 \cdot 10^{-5}$	4.79
BaSeO ₄	$5 \cdot 10^{-8}$	7.30
Be(OH) ₂ (Be ²⁺ , 2OH ⁻)	$6.3 \cdot 10^{-22}$	21.2
Be(OH) ₂ (BeOH ⁺ , OH ⁻)	$2 \cdot 10^{-14}$	13.7
BiAsO ₄	$2.8 \cdot 10^{-10}$	9.36
Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₂	$4 \cdot 10^{-36}$	35.4
BiI ₃	$8.1 \cdot 10^{-19}$	18.09
BiOCl (BiO ⁺ , Cl ⁻)	$7 \cdot 10^{-9}$	8.85
BiOCl (BiOH + H ₂ O Bi ³⁺ + 2OH ⁻ + Cl ⁻)	$1.8 \cdot 10^{-31}$	30.75
BiOOH (BiO ⁺ , OH ⁻)	$4 \cdot 10^{-10}$	9.4
BiPO ₄	$1.3 \cdot 10^{-23}$	22.90
Bi ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-97}$	97
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	$6.8 \cdot 10^{-19}$	18.17
CaC ₄ H ₄ O ₆ (раствор)	$7.7 \cdot 10^{-7}$	6.11
CaCO ₃	$3.8 \cdot 10^{-9}$	8.42
CaC ₂ O ₄	$2.3 \cdot 10^{-9}$	8.64
CaCrO ₄	$7.1 \cdot 10^{-4}$	3.15
CaF ₂	$4.0 \cdot 10^{-11}$	10.40
CaHPO ₄ (Ca ²⁺ , HPO ₄ ²⁻)	$2.7 \cdot 10^{-7}$	6.57
Ca(HPO ₄) ₂ (Ca ²⁺ , 2HPO ₄ ⁻)	$1 \cdot 10^{-3}$	3
Ca(IO ₃) ₂	$7.0 \cdot 10^{-7}$	6.15
Ca(NH ₄) ₂ Fe(CN) ₆	$4 \cdot 10^{-8}$	7.4
Ca(OH) ₂ (Ca ²⁺ , 2OH ⁻)	$5.5 \cdot 10^{-6}$	5.26

Ca(OH)_2 (CaOH^+ , OH^-)	$1.4 \cdot 10^{-4}$	3.86
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2.0 \cdot 10^{-29}$	28.70
CaPO_3F (Ca^{2+} , PO_3F^{2-})	$4 \cdot 10^{-3}$	2.4
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$1.6 \cdot 10^{-58}$	57.8
CaSO_3	$3.2 \cdot 10^{-7}$	6.5
CaSO_4	$2.5 \cdot 10^{-5}$	4.6
CaSeO_3	$4.7 \cdot 10^{-6}$	5.53
CaSiF_6	$8.1 \cdot 10^{-4}$	3.09
CaWO_4	$9.0 \cdot 10^{-9}$	8.06
$\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$	$2.2 \cdot 10^{-33}$	32.66
$\text{Cd(BO}_2)_2$	$2.3 \cdot 10^{-9}$	8.64
Cd(CN)_2	$1.0 \cdot 10^{-8}$	8.0
CdCO_3	$1.0 \cdot 10^{-12}$	12.0
CdC_2O_4	$1.5 \cdot 10^{-8}$	7.8
$\text{Cd}_2\text{Fe(CN)}_6$	$4.2 \cdot 10^{-18}$	17.38
$\text{Cd(NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$	$2 \cdot 10^{-6}$	5.7
Cd(OH)_2 (Cd^{2+} , 2OH^- , свіже осаджена)	$2.2 \cdot 10^{-14}$	13.66
Cd(OH)_2 (Cd^{2+} , 2OH^- , після старіння)	$5.9 \cdot 10^{-15}$	14.23
Cd(OH)_2 (H^+ , HCdO_2^-)	$2 \cdot 10^{-19}$	18.7
CdS	$1.6 \cdot 10^{-28}$	27.8
CdSeO_3	$5.0 \cdot 10^{-9}$	8.30
CdWO_4	$2 \cdot 10^{-6}$	5.7
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$2.5 \cdot 10^{-29}$	28.60
$\text{Ce(IO}_3)_3$	$3.2 \cdot 10^{-10}$	9.50
$\text{Ce(IO}_3)_4$	$5 \cdot 10^{-17}$	16.3
Ce(OH)_3	$4 \cdot 10^{-25}$	24.40
CeO_2 (CeO^{2+} , 2OH^-)	$1 \cdot 10^{-24}$	24.0
CeO_2 (Ce^{4+} , 4OH^-)	$1.6 \cdot 10^{-55}$	54.8
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3$	$3.75 \cdot 10^{-25}$	24.43
$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$	$7.6 \cdot 10^{-29}$	28.12
$\text{Co(BO}_2)_2$	$3.2 \cdot 10^{-9}$	8.5

CoCO ₃	1.05·10 ⁻¹⁰	9.98
CoC ₂ O ₄	6.3·10 ⁻⁸	7.2
Co ₂ Fe(CN) ₆	4.8·10 ⁻³⁸	37.32
CoHg(SCN) ₄ (Co ²⁺ , Hg(SCN) ₄ ²⁻)	1.5·10 ⁻⁶	5.82
Co(IO ₃) ₂	1.0·10 ⁻⁴	4.0
Co(NH ₃) ₆ (BF ₄) ₂	4·10 ⁻⁶	5.4
Co(NH ₃) ₆ (ReO ₄) ₃	1.7·10 ⁻¹²	11.77
Co(OH) ₂ (блакитна)	6.3·10 ⁻¹⁵	14.20
Co(OH) ₂ (рожева, свіже осаджена)	1.6·10 ⁻¹⁵	14.80
Co(OH) ₂ (рожева, після старіння)	2.0·10 ⁻¹⁶	15.70
Co(OH) ₃	4·10 ⁻⁴⁵	44.4
CoS α	4.0·10 ⁻²¹	20.40
CoS β	2.0·10 ⁻²⁵	24.70
CoSeO ₃	1.6·10 ⁻⁷	6.8
CrAsO ₄	7.8·10 ⁻²¹	20.11
Cr(NH ₃) ₆ (BF ₄) ₃	6.2·10 ⁻⁵	4.21
Cr(NH ₃) ₆ (MnO ₄) ₃	4.0·10 ⁻⁸	7.40
Cr(NH ₃) ₆ (ReO ₄) ₃	7.7·10 ⁻¹²	11.11
Cr(NH ₃) ₆ (SO ₃ F) ₃	4.3·10 ⁻⁴	3.9
Cr(OH) ₂	1.0·10 ⁻¹⁷	17.0
Cr(OH) ₃ (Cr ³⁺ , 3OH ⁻)	6.3·10 ⁻³¹	30.20
Cr(OH) ₃ (CrOH ²⁺ , 2OH ⁻)	7.9·10 ⁻²¹	20.10
Cr(OH) ₃ (H ⁺ , H ₂ CrO ₃ ⁻)	4.0·10 ⁻¹⁵	14.4
CrPO ₄ (фіолетовий)	1.0·10 ⁻¹⁷	17.00
CrPO ₄ (зелений)	2.4·10 ⁻²³	22.62
CsAuCl ₄ (Cs ⁺ , AuCl ₄ ⁻)	1·10 ⁻³	3
CsBF ₄ (Cs ⁺ , BF ₄ ⁻)	2·10 ⁻⁵	4.7
CsBH ₄ (Cs ⁺ , BH ₄ ⁻)	2.5·10 ⁻⁷	6.6
CsBrO ₃	2·10 ⁻²	1.7
CsClO ₃	4·10 ⁻²	1.4
CsClO ₄	4·10 ⁻³	2.4

$\text{Cs}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ (3Cs^+ , $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$)	$5.8 \cdot 10^{-16}$	15.24
CsHgCl_3 (Cs^+ , HgCl_3^-)	$2 \cdot 10^{-3}$	2.7
CsIO_3	$1.0 \cdot 10^{-2}$	2.0
CsIO_4	$4.4 \cdot 10^{-3}$	2.36
CsMnO_4	$9.1 \cdot 10^{-5}$	4.08
Cs_2PtCl_6	$3 \cdot 10^{-8}$	7.5
Cs_2PtF_6	$2.4 \cdot 10^{-6}$	5.62
CsReO_4	$4.0 \cdot 10^{-4}$	3.40
Cs_2SiF_6	$1.3 \cdot 10^{-5}$	4.89
Cs_2SnCl_6 (2Cs^+ , SnCl_6^{2-})	$3.6 \cdot 10^{-8}$	7.44
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$	$7.6 \cdot 10^{-36}$	35.12
CuBr	$5.25 \cdot 10^{-9}$	8.28
CuCN	$3.2 \cdot 10^{-20}$	19.49
CuCO_3	$2.5 \cdot 10^{-10}$	9.6
CuC_2O_4	$3 \cdot 10^{-8}$	7.5
CuCl	$1.2 \cdot 10^{-6}$	5.92
CuCrO_4	$3.6 \cdot 10^{-6}$	5.44
$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$1.3 \cdot 10^{-16}$	15.89
CuI	$1.1 \cdot 10^{-12}$	11.96
$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	$7.4 \cdot 10^{-8}$	7.13
CuN_3	$5.0 \cdot 10^{-9}$	8.3
Cu_2O (2Cu^+ , 2OH^-)	$1 \cdot 10^{-14}$	14.0
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Cu^{2+} , 2OH^-)	$2.2 \cdot 10^{-20}$	19.66
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (CuOH^+ , OH^-)	$2.2 \cdot 10^{-13}$	12.66
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (H^+ , HCuO_2^-)	$1 \cdot 10^{-19}$	19.0
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (малахіт)	$1.7 \cdot 10^{-34}$	33.76
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (азуриг)	$1.1 \cdot 10^{-46}$	45.96
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$8.3 \cdot 10^{-16}$	15.08
CuS	$6.3 \cdot 10^{-36}$	35.20
Cu_2S	$2.5 \cdot 10^{-48}$	47.60
CuSCN	$4.8 \cdot 10^{-15}$	14.32
CuSe	$1 \cdot 10^{-49}$	49

CuSeO ₃	1.7·10 ⁻⁸	7.78
CuWO ₄	1·10 ⁻⁵	5
FeAsO ₄	5.8·10 ⁻²¹	20.24
FeCO ₃	3.5·10 ⁻¹¹	10.46
FeC ₂ O ₄	2·10 ⁻⁷	6.7
Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	3.0·10 ⁻⁴¹	40.52
Fe(OH) ₂ (Fe ²⁺ , 2OH ⁻)	8·10 ⁻¹⁶	15.1
Fe(OH) ₂ (FeOH ⁺ , OH ⁻)	3·10 ⁻¹⁰	9.5
Fe(OH) ₂ (H ⁺ , HFeO ₂ ⁻)	8·10 ⁻²⁰	19.1
Fe(OH) ₃ (Fe ³⁺ , 3OH ⁻ , свіже осаджена)	6.3·10 ⁻³⁸	37.2
Fe(OH) ₃ (Fe ³⁺ , 3OH ⁻ , після старіння)	6.3·10 ⁻³⁹	38.2

Додаток Б

Ряд стандартних електродних потенціалів

Окислена форма	Кількість одержуваних e	Відновлена форма	φ^0 , В
Li ⁺	1	Li	-3,045
Rb ⁺	1	Rb	-2,925
K ⁺	1	K	-2,925
Cs ⁺	1	Cs	-2,923
Ba ²⁺	2	Ba	-2,900
Sr ²⁺	2	Sr	-2,890
Ca ²⁺	2	Ca	-2,870
Na ⁺	1	Na	-2,714
La ³⁺	3	La	-2,522

Mg ²⁺	2	Mg	-2,370
AlO ₂ ⁻ +2H ₂ O	3	Al + 4OH ⁻	-2,350
Be ²⁺	2	Be	-1,847
Al ³⁺	3	Al	-1,662
ZnO ₂ ²⁻ + 2H ₂ O	2	Zn + 4OH ⁻	-1,216
Mn ²⁺	2	Mn	-1,180
SO ₃ ²⁻ + H ₂ O	2	SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	-0,930
2H ₂ O	2	H ₂ + 2OH ⁻	-0,828
Zn ²⁺	2	Zn	-0,763
Cr ³⁺	3	Cr	-0,744
Fe ²⁺	2	Fe	-0,440
Cd ²⁺	2	Cd	-0,403
Ti ³⁺	1	Ti ²⁺	-0,370
PbSO ₄	2	Pb + (SO ₄) ²⁻	-0,356
In ³⁺	3	In	-0,343
Tl ⁺	1	Tl	-0,336
Co ²⁺	2	Co	-0,277
Ni ²⁺	2	Ni	-0,250
Sn ²⁺	2	Sn	-0,136
(CrO ₄) ²⁻ + 4H ₂ O	3	Cr(OH) ₃ + 5OH ⁻	-0,130
Pb ²⁺	2	Pb	-0,126
Fe ³⁺	3	Fe	-0,036
2H ⁺	2	H ₂	0,000
(NO ₃) ⁻ +H ₂ O	2	(NO ₂) ⁻ + 2OH ⁻	+0,010
S+2H ⁺	2	H ₂ S	+0,141
Sn ⁴⁺	2	Sn ²⁺	+0,150
Cu ²⁺	1	Cu ⁺	+0,153
(SO ₄) ²⁻ + 4H ⁺	2	H ₂ SO ₃ + H ₂ O	+0,170
AgCl	1	Ag + Cl ⁻	+0,222
2(SO ₄) ²⁻ + 10H ⁺	8	(S ₂ O ₃) ²⁻ + 5H ₂ O	+0,290
(ClO ₃) ⁻ + H ₂ O	2	(ClO ₂) ⁻ + 2OH ⁻	+0,330
Cu ²⁺	2	Cu	+0,337
[Fe(CN) ₆] ³⁻	1	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	+0,360
(SO ₄) ²⁻ + 8H ⁺	6	S + 4H ₂ O	+0,360
(ClO ₄) ⁻ + H ₂ O	2	(ClO ₃) ⁻ + 2OH ⁻	+0,360
O ₂ + 2H ₂ O	4	4OH ⁻	+0,401
H ₂ SO ₃ + 4H ⁺	4	S + 3H ₂ O	+0,450
Cu ⁺	1	Cu	+0,521
J ₂	2	2J ⁻	+0,536
H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺	2	HAsO ₂ + 2H ₂ O	+0,559

$(\text{MnO}_4)^-$	1	$(\text{MnO}_4)^{2-}$	+0,564
$(\text{MnO}_4)^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,588
$(\text{MnO}_4)^- + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,600
$(\text{ClO}_2)^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$(\text{ClO})^- + 2\text{OH}^-$	+0,660
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+$	2	H_2O_2	+0,682
$(\text{BrO})^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,760
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,771
$(\text{NO}_3)^- + 2\text{H}^+$	1	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,790
Hg_2^{2+}	2	2Hg	+0,798
Ag^+	1	Ag	+0,799
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+(10^{-7}\text{M})$	4	$2\text{H}_2\text{O}$	+0,815
Hg_2^{2+}	2	Hg	+0,854
$(\text{ClO})^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,890
$(\text{NO}_3)^- + 3\text{H}^+$	2	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,940
$(\text{NO}_3)^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,960
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	1	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,000
Br_2	2	2Br^-	+1,065
$(\text{IO}_3)^- + 6\text{H}^+$	6	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,090
$2(\text{IO}_3)^- + 12\text{H}^+$	10	$\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,195
$(\text{ClO}_4)^- + 2\text{H}^+$	2	$(\text{ClO}_3)^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,190
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	4	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,230
Ti^{3+}	3	Ti	+1,250
$\text{HBrO} + \text{H}_+$	2	$\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,330
$(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-} + 14\text{H}^+$	6	$2\text{Cr}_3^+ + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,330
Cl_2	2	2Cl^-	+1,359
$(\text{BrO}_3)^-$	6	$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,440
$(\text{ClO}_3)^-$	6	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,450
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Pb}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,456
$2(\text{ClO}_3)^- + 12\text{H}^+$	10	$\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,470
Au^{3+}	3	Au	+1,500
$(\text{MnO}_4)^- + 8\text{H}^+$	5	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,510
$2(\text{BrO}_3)^- + 12\text{H}^+$	10	$\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,520
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	2	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
$(\text{MnO}_4)^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,695
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
CO_3^{2-}	1	CO_2	+1,810
F_2	2	2F^-	+2,870

Навчально методичне видання
(українською мовою)

Лашко Наталія Петрівна

Коваленко Данило Сергійович

Фізична хімія

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

до лабораторних робіт та самопідготовки
(для студентів III курсу біологічного факультету
напряму підготовки “Хімія”)

ЧАСТИНА 2

Рецензент

Відповідальний за випуск

Коректор

О.І. Іваницький

Л.О.Омельянчик

О.В.Ткачук