

ВСТУП

Мета лабораторного практикуму з дисципліни "Фізична хімія" – дослідним шляхом вивчити основні закономірності перебігу фізико-хімічних процесів; засвоїти експериментальні методи дослідження хімічних реакцій, властивостей різноманітних дисперсних систем; сформувати навички застосування фізико-хімічних методів досліджень для вирішення основних задач сучасної технології.

Перед виконанням лабораторної роботи студент має чітко уявити тему та мету роботи; засвоїти основні теоретичні поняття і закономірності, що використовуються у даній роботі; ознайомитись із методом її виконання й експериментальною установкою.

Результати виконаної лабораторної роботи оформляють у вигляді звіту. Зміст звіту такий:

1. Назва лабораторної роботи, дата її виконання.
2. Мета роботи.
3. Основні теоретичні закономірності, що описують поведінку досліджуваної фізико-хімічної системи; запис основних формул. Короткі відомості про метод визначення швидкості реакції.
4. Запис результатів вимірювань за запропонованою формою (таблиці).
5. Детальний запис усіх розрахунків із поясненнями (обов'язково вказувати розмірності величин!).
6. Всі графіки креслять на міліметровому папері у раціональному масштабі з достатньою точністю.
7. Висновки з роботи, оцінка похибки експерименту, порівняння отриманих величин із відповідними табличними значеннями або літературними даними.

Лабораторна робота № 1 ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ВИПАРОВУВАННЯ РІДИНИ

Мета роботи: визначити молярну та питому теплоту випаровування рідини та зміну ентропії випаровування речовини.

Основним законом фазової рівноваги є правило фаз Гіббса:

$$C = K - \Phi + n, \quad (1.1)$$

де C – число термодинамічних ступенів свободи рівноважної системи, K – число компонентів, Φ – число фаз, n – число зовнішніх параметрів, що впливають на фазову рівновагу (якщо таких параметрів два – тиск і температура, то $n = 2$, якщо такий параметр один – температура, то $n = 1$).

Для фазових переходів у однокомпонентних системах основним рівнянням, що пов'язує рівноважні тиск і температуру, є рівняння Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}. \quad (1.2)$$

Для рівноважного процесу випаровування-конденсації рідини рівняння Клапейрона-Клаузіуса можна записати в такій формі:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (1.3)$$

де ΔH – теплота випаровування рідини.

Якщо у відносно вузькому інтервалі температур вважати величину $\Delta H_{\text{випар}}$ сталою, то після інтегрування рівняння (1.3) отримуємо:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}, \quad (1.4)$$

де const – стала інтегрування.

Відповідно до рівняння (1.4), у координатах $\ln P$, $1/T$ виходить пряма лінія (рис. 1.1), тангенс кута нахилу якої дорівнює $\Delta H_{\text{випар}}/R$, звідки можна знайти теплоту випаровування $\Delta H_{\text{випар}}$.

Зміну ентропії у процесі випаровування можна визначити за формулою:

$$\Delta S = \Delta H_{\text{випар}} / T. \quad (1.5)$$

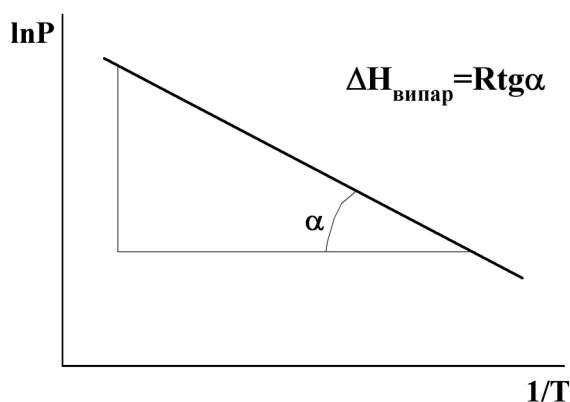


Рис. 1.1. Залежність $\ln P$, $1/T$ в координатах рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Послідовність виконання роботи

1. У скляну посудину (1) (рис. 1.2) вміщують рідину (за вказівкою викладача –

вода, етанол, ацетон, тощо), вставляють термометр (2), ртутний резервуар якого перев'язаний тонким шаром вати, що частково занурена у рідину.

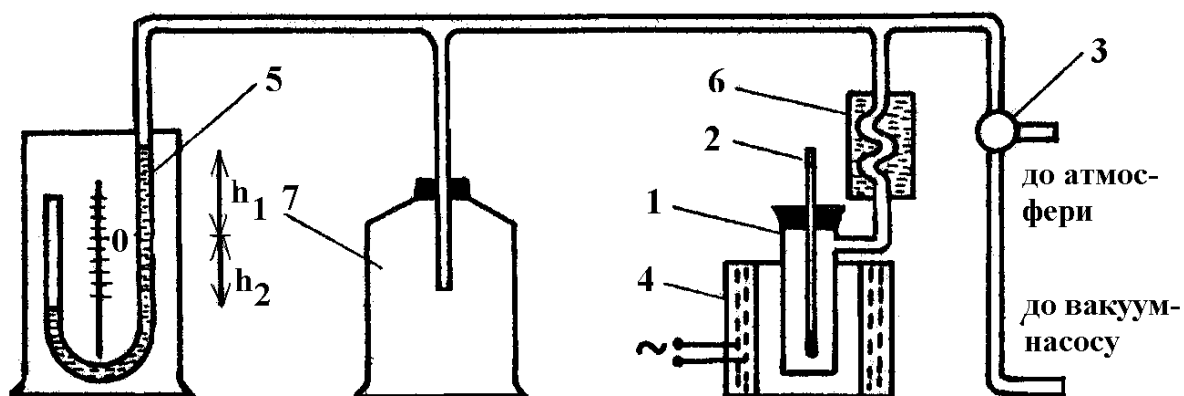


Рис. 1.2. Схема установки для визначення теплоти випаровування рідини
1 – скляна посудина, 2 – термометр, 3 – трійниковий кран, 4 – електричний нагрівач, 5 – ртутний манометр, 6 – холодильник, 7 – додаткова ємність (для підтримання сталого тиску у системі протягом кипіння рідини)

2. Перевіряють систему на герметичність. Для цього щільно закривають посудину термометром, за допомогою насоса Комовського відкачують повітря з системи до залишкового тиску 30-35 мм рт. ст. Після цього відключають посудину від вакуумної лінії поворотом трійникового крану (3). Якщо протягом 2-3 хвилин після цього рівень ртуті у манометрі не змінюється, то система герметична.

3. Не відкриваючи трійниковий кран, підключають електричний нагрівач (напругу задавати не більше 150 В). Дочекаються, поки рідина закипить (повинна перестати змінюватися її температура), зафіксувати значення температури та показання манометру (h_1 і h_2), записати їх у таблицю.

4. На декілька секунд поворотом крану (3) з'єднують посудину з атмосферою, підвищуючи тиск у системі приблизно на 30-40 мм рт. ст. Коли рідина знову закипить (встановиться рівновага), знову визначають температуру та показання манометру h_1 і h_2 . Таку процедуру проводять кілька раз, підвищуючи тиск. Останній вимір проводять при відкритому крані (3), коли $h_1 + h_2 = 0$.

5. Користуючись барометром, визначають атмосферний тиск $P_{\text{атм}}$ (мм рт. ст.).

6. Для кожного значення температури кипіння розраховують значення температури T (за шкалою Кельвіна), величину $1/T$, значення тиску у системі $P = P_{\text{атм}} - (h_1 + h_2)$ у мм рт. ст. і значення натурального логарифму тиску $\ln P$. Заповнюють наступну таблицю.

Таблиця 1.1

Досліджувана рідина _____

Атмосферний тиск $P_{\text{атм}} =$ _____ мм рт.ст.

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$(1/T) \cdot 10^3,$	$h_1, \text{мм рт.}$	$h_2, \text{мм рт.}$	$P = P_{\text{атм}} -$	$\ln P$
---------------------	---------------	---------------------	----------------------	----------------------	------------------------	---------

		K ⁻¹	ст.	ст.	(h ₁ + h ₂), мм рт. ст.	
...

7. На міліметровому папері будують графіки у координатах $P = f(T)$ та $\ln P = f(1/T)$. Визначають тангенс кута нахилу на останньому графіку і розраховують молярну теплоту випаровування рідини.

8. Поділивши молярну теплоту випаровування (у Дж/моль) на молярну масу рідини (у г/моль), визначають питому теплоту випаровування (у Дж/г). Для довільно вибраної температури кипіння з дослідженого інтервалу розраховують зміну ентропії (молярну і питому) для процесу випаровування.

Лабораторна робота № 2 ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ ТА ТЕПЛОТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Мета роботи: визначити константу дисоціації та теплоту дисоціації слабкої кислоти.

Для слабкого електроліту **AB**, що дисоціює відповідно до наступного рівняння реакції $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$, вираз для константи рівноваги (константи електролітичної дисоціації) має вигляд:

$$K_D = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (2.1)$$

де α - ступінь електролітичної дисоціації, c - молярна (аналітична) концентрація слабкого електроліту (в моль/дм³).

Ступінь електролітичної дисоціації визначається рівнянням:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}, \quad (2.2)$$

де λ - еквівалентна електропровідність розчину (Ом⁻¹·м²·моль-екв⁻¹), λ^0 - еквівалентна електропровідність розчину електроліту при нескінченному розбавленні.

Відповідно до закону незалежного руху іонів (закон Кольрауша):

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (2.3)$$

де λ_+^0 і λ_-^0 - електропровідності катіона і аніона (рухомості) при нескінченному розбавленні. Значення λ_+^0 і λ_-^0 наведені у довідковій літературі.

Еквівалентна електропровідність λ можна розрахувати, знаючи величину питомої електропровідності за формулою:

$$\lambda = \frac{\chi}{c \cdot 1000}, \quad (2.4)$$

де χ - питома електропровідність (Ом⁻¹·м⁻¹), c - концентрація електроліту (в моль/дм³).

Питому електропровідність розчину електроліту можна визначити, вимірявши опір цього розчину у спеціальній посудині між двома платиновими електродами.

Електричний опір (R) будь-якого провідника (в тому числі розчину електроліту) прямо пропорційний його довжині l і зворотно пропорційний площі поперечного перерізу провідника S :

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (2.5)$$

де ρ – питомий опір провідника ($\text{Ом} \cdot \text{м}$).

Величина, обернена питомому опору, є питомою електропровідністю χ :

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (2.6)$$

У випадку розчинів електролітів величину $\frac{1}{S}$ називають *сталю посудини* для вимірювання електропровідності K (м^{-1}). Таким чином, визначивши сталу посудини K і вимірявши опір досліджуваного розчину R , можна розрахувати його питому електропровідність:

$$\chi = \frac{K}{R}. \quad (2.7)$$

Послідовність виконання роботи

1. Складають схему для вимірювання опору розчинів (рис. 2.1). Генератор і осцилограф вмикають у мережу $\sim 220 \text{ В}$, далі вмикають тумблери "Сеть". При правильному налаштуванні через 2-3 хвилини на екрані

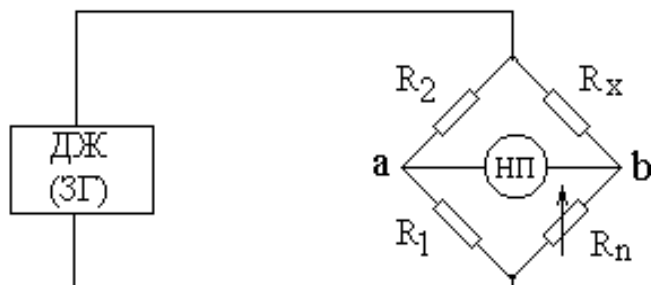


Рис. 2.1. Схема для вимірювання опору розчинів
ДЖ (ЗГ) – джерело живлення (звуковий генератор); НП – нуль-прилад; R_x – опір, що вимірюється; R_n – градуйований змінний опір

осцилографа з'являється сигнал у вигляді однієї або декількох синусоїд, які перетинаються.

2. Визначають сталу посудини для вимірювання електропровідності. Для цього слід виміряти опір розчину з відомою електропровідністю. У даній роботі використовують $0,02 \text{ М}$ розчин KCl , величина питомої електропровідності якого для різних температур наведена у довідкових таблицях.

У посудину для вимірювання електропровідності наливають 25 мл 0,02 М розчину КСІ, її приєднують до клем R_x (позиція 7 на рис. 2.2). Перемикач живлення 1 встановлюють у позицію "-". За допомогою декадного перемикача 4 й верньєра реохорда 6 урівноважують міст (тобто виводять сигнал змінного струму – синусоїду – на екрані осцилографа до мінімального значення амплітуди – прямої лінії). Величина опору розчину дорівнює добутку показань на шкалі реохорда 5 та декадного перемикача 4. Вимірювання опору повторити 2-3 рази.

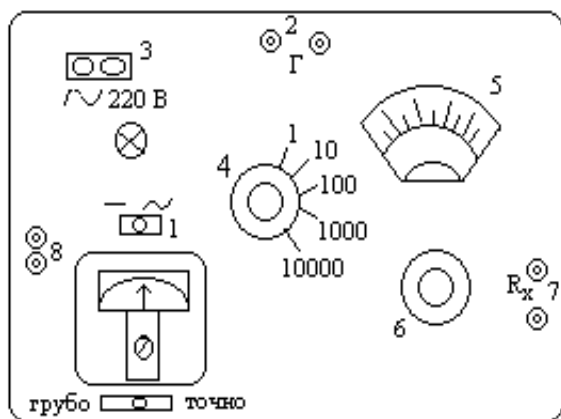


Рис. 2.2. Передня панель реохордного мосту

- 1 – перемикач живлення;
- 2 – клеми підключення осцилографа;
- 3 – клеми мережі змінного струму;
- 4 – декадний перемикач плеча порівняння;
- 5 – шкала реохорда;
- 6 – верньєр реохорда;
- 7 – клеми підключення посудини;
- 8 – клеми підключення звукового генератора

Після закінчення вимірювань перемикач 1 повертають у вихідне (середнє) положення. Розчин КСІ виливають і посудину ретельно промивають дистильованою водою. Записують значення кімнатної температури, за якої виміряний опір розчина хлориду калію.

4. У посудину для вимірювання електропровідності з платиновими електродами залити 25 мл 0,1 н. розчину оцтової кислоти НАС (досліджуваній слабкий електроліт) і виміряти його електричний опір.

5. Не виливаючи розчину оцтової кислоти, перенести посудину для вимірювання електропровідності до заздалегідь включеного термостату ($\approx 60^\circ\text{C}$). Зачекати 5-10 хвилин, поки розчин не нагріється до заданої температури, та виміряти його електричний опір. Записати значення температури у термостаті за допомогою термометра.

6. Оскільки оцтова кислота є легкою речовиною, то для встановлення її точної концентрації слід провести титрування. Піпеткою відбирають 10 мл проби від досліджуваного розчину оцтової кислоти, переносять пробу у колбу для титрування, додають декілька крапель індикатору – розчину фенолфталеїну і титрують гідроксидом натрію (0,1 н.) до слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 15-30 с. Відбір проб та титрування проводять 2-3 рази.

7. Сталу посудини K обчислюють за допомогою рівняння (2.7), підставляючи замість R виміряне значення електричного опору розчину КСІ.

Питому електропровідність 0,02 н. розчину KCl при температурі досліджу взяти з довідника або скористатися наступним фрагментом довідникової таблиці:

Питома електрична провідність 0,02 н. розчину KCl в інтервалі 0–30°C

Температура, °C	0	5	10	15	20	25	30
χ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2501	0,2765	0,3036

8. Знаючи величину сталої посудини K , визначають питому електропровідність розчинів оцтової кислоти за рівнянням (2.7) для двох температур.

9. Визначають точну концентрацію розчину оцтової кислоти за результатами титрування:

$$c_{\text{HAc}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HAc}}},$$

де c_{NaOH} - концентрація титранту (0,1 н.), V_{NaOH} - об'єм титранту, що пішов на титрування проби (мл), V_{HAc} - об'єм проби кислоти (10 мл).

10. Визначають еквівалентну електропровідність розчину оцтової кислоти за рівнянням (2.4) для двох температур.

11. Обчислюють значення еквівалентної електропровідності при нескінченному розбавленні за рівнянням (2.3). Еквівалентні електропровідності при нескінченному розбавленні катіонів і аніонів для обох температур визначають за формулою:

$$\lambda_{+(-)}^0 = \lambda_{25}^0 (1 + \alpha(t - 25)),$$

де λ_{25}^0 - еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні при 25 °C ($349,8 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль-екв⁻¹ для іона Н⁺ і $40,9 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль-екв⁻¹ для іона Ас⁻), α - температурний коефіцієнт електропровідності (0,0142 для іона Н⁺ і 0,0206 для іона Ас⁻), t - задана температура у градусах за шкалою Цельсія.

12. За рівнянням (2.2) визначають ступені дисоціації, а за рівнянням (2.1) - константи електролітичної дисоціації слабкого електроліту при обох температурах.

13. Теплоту дисоціації знаходять за рівнянням:

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{д,2}}{K_{д,1}},$$

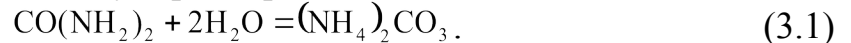
де $K_{д,1}$ і $K_{д,2}$ - величини константи дисоціації при температурах T_1 і T_2 відповідно (температури у це рівняння підставляють за шкалою Кельвіна).

Лабораторна робота № 3 ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ КАРБАМІДУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Мета роботи: дослідити кінетику реакції кондуктометричним

методом; визначити константу швидкості графічним методом.

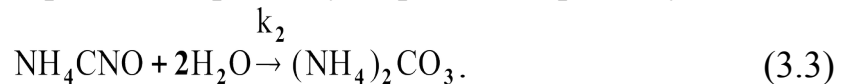
У водних розчинах за температур, що перевищують 50 °С, реакція гідролізу карбаміду описується сумарним рівнянням:



Ця реакція є складною і проходить у дві стадії. Спочатку карбамід ізомеризується у ціанат амонію:



а потім йде практично необоротний гідроліз з утворенням карбонату амонію:



Ця стадія йде повільно і визначає загальну швидкість реакції:

$$\omega_{\text{реакції}} = \omega_2 = k_2 [\text{NH}_4\text{CNO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n. \quad (3.4)$$

Перша стадія описується константою рівноваги:

$$K_C = \frac{[\text{NH}_4\text{CNO}]}{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}, \quad (3.5)$$

$$\text{звідки: } [\text{NH}_4\text{CNO}] = K_C \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]. \quad (3.6)$$

$$\text{Тоді } \omega = k_2 \cdot K_C \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n. \quad (3.7)$$

Оскільки вода береться у великому надлишку, можна припустити, що її концентрація за час спостереження (протягом 2 годин) лишається практично незмінною. Тому можна вважати, що $k_2 \cdot K_C \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n = k_{\text{еф}}$, де $k_{\text{еф}}$ – ефективна константа швидкості реакції розкладу карбаміду. Таким чином, досліджуваний процес є реакцією першого псевдопорядку:

$$\omega = k_{\text{еф}} \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]. \quad (3.8)$$

Накопичення карбонату амонію, що відбувається при зростанні ступеню гідролізу ціанату, веде до збільшення електропровідності розчину пропорційно кількості розкладеного карбаміду. Це дозволяє безперервно вивчати змінювання концентрації продукту реакції в часі шляхом вимірювання електропровідності реакційної суміші.

Питома електропровідність розчину електроліту – це електрична провідність об'єму розчину, що міститься між двома паралельними електродами площею 1 м², які розташовані на відстані 1 м один від одного. Питома електропровідність (позначається літерою χ , вимірюється в Ом⁻¹м⁻¹) є величиною, оберотною питомому опору. Для не дуже концентрованих розчинів сильних електролітів питома електропровідність зростає при підвищенні концентрації розчину.

Питому електропровідність можна визначити, вимірявши опір розчину у спеціальній посудині між двома платиновими електродами. Опір вимірюють за допомогою реохордного моста Кольрауша, схема якого дана на рис. 2.1 (див. вище). Суть вимірювання зводиться до того, що, змінюючи величину градуйованого змінного опору R_n , домагаються, щоб у колі нуль-приладу не було струму, що можливо при рівності потенціалів у точках a і b , тобто коли $R_n \cdot R_1 = R_x \cdot R_2$.

У даній роботі використовується реохордний міст типу Р-38, який живиться від звукового генератора ЗГ-33. У якості нуль-приладу використовують осцилограф. Передня панель реохордного мосту показана на рис. 2.2 (див. вище).

Послідовність виконання роботи

1. У термостат, налаштований попередньо на певну температуру (50-70 °С) вміщують на 15-20 хвилин колбу із ≈ 100 мл дистильованої води.

2. Складають схему для вимірювання опору розчинів. Генератор і осцилограф вмикають у мережу ~ 220 В, далі вмикають тумблери "Сеть". При правильній настройці через 2-3 хв на екрані осцилографа з'являється сигнал у вигляді однієї або декількох синусоїд, які перетинаються.

3. Визначають сталу посудини для вимірювання електропровідності. Ця величина залежить від геометричних розмірів посудини та електродів і пов'язана з питомою електропровідністю співвідношенням:

$$\chi = \frac{K}{R}, \quad (3.9)$$

де χ – питома електропровідність, $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$; K – стала посудини, м^{-1} ; R – опір розчину, Ом .

Для визначення сталої посудини вимірюють опір розчину з відомою електропровідністю. У даній роботі використовують 0,02 М розчин КСІ, величина питомої електропровідності якого для різних температур наведена у довідних таблицях (див. фрагмент цієї таблиці вище у лабораторній роботі № 2).

У посудину для вимірювання електропровідності наливають 25 мл 0,02 М розчину КСІ, її приєднують до клем R_x (позиція 7 на рис. 2.2). Перемикач живлення 1 встановлюють у позицію "-". За допомогою декадного перемикача 4 й верньєра реохорда 6 урівноважують міст (тобто виводять сигнал змінного струму – синусоїду – на екрані осцилографа до мінімального значення амплітуди – прямої лінії). Величина опору розчину дорівнює добутку показань на шкалі реохорда 5 та декадного перемикача 4. Вимірювання опору повторити 3-4 рази.

Після закінчення вимірювань перемикач 1 повертають у вихідне (середнє) положення. Розчин КСІ виливають і посудину ретельно промивають дистильованою водою.

4. Зважують на терезах 3 г (або 6 г) карбаміду.

5. Коли колба з водою у термостаті нагріється до заданої температури, наважку карбаміду розчиняють у мірній колбі на 25 мл (або 50 мл), користуючись підігрітою дистильованою водою. Час розчинення слід зафіксувати як момент початку реакції. Потім 25 мл приготованого розчину заливають у посудину для вимірювання електропровідності й вміщують її в термостат. Перше вимірювання опору розчину проводять через 15 хв (або за вказівкою викладача - через 10 хв) від моменту початку реакції. Далі вимірюють опір розчину через кожні 15 хв (або 10 хв) протягом 1,5 - 2 годин. Результати вимірювань та обчислень заносять у табл. 3.1.

6. Для експериментального визначення електричного опору розчину

після завершення реакції у посудину для вимірювання електропровідності заливають 25 мл розчину повністю гідролізованого карбаміду досліджуваної концентрації (цей розчин заздалегідь приготований лаборантами шляхом багатогодинної витримки його при 60-80 °С). Посудину вміщують у термостат, і через 5-10 хв, необхідних для прогріву розчину, вимірюють R_{∞} , що відповідає $\tau \rightarrow \infty$. Результат вимірювання заносять у таблицю.

Таблиця 3.1

Кімнатна температура _____; опір 0,02 М розчину КСІ _____ Ом
Температура досліду (у термостаті) _____

Час від початку реакції τ , хв	Опір розчину R, Ом	χ_{τ} , Ом ⁻¹ М ⁻¹	χ_{∞} , Ом ⁻¹ М ⁻¹	$(\chi_{\infty} - \chi_{\tau})$, Ом ⁻¹ М ⁻¹	$\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau})$, Ом ⁻¹ М ⁻¹	k, хв ⁻¹
...
∞						

7. Визначають константу швидкості реакції графічним методом. Для цього виведемо відповідне рівняння.

Збільшення електропровідності розчину пропорційне концентрації утвореного карбонату амонію, яка дорівнює концентрації карбаміду, що прореагував – C_x . Отже, $C_x = \text{const}(\chi_{\tau} - \chi_0)$, де χ_{τ} і χ_0 – питомі електропровідності розчину в момент часу τ і $\tau = 0$ відповідно. Коли реакція закінчиться, збільшення електропровідності буде пропорційне вихідній концентрації карбаміду: $C_0 = \text{const}(\chi_{\infty} - \chi_0)$, де χ_{∞} – електропровідність при $\tau = \infty$, тобто коли реакція закінчилась. Підставивши у рівняння для константи швидкості першого порядку $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x}$ вирази для C_0 та C_x , маємо:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\chi_{\infty} - \chi_0}{\chi_{\infty} - \chi_{\tau}} \quad (3.10)$$

Величину χ_0 експериментально визначити важко, оскільки між початком реакції та моментом першого вимірювання завжди буде певний інтервал часу. Але, переписавши рівняння (3.10) у вигляді

$$\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau}) = \ln(\chi_{\infty} - \chi_0) - k\tau, \quad (3.11)$$

отримаємо лінійну залежність $\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau}) = f(\tau)$, за тангенсом нахилу якої можна визначити константу швидкості даної реакції.

Отже порядок розрахунків наступний:

а) електропровідність розчинів χ_{τ} у кожному відповідну мить дослідження розраховують за формулою (3.9). Величину χ_{∞} також розраховують за формулою (3.9), в яку підставляють значення опору розчину повністю гідролізованого карбаміду при температурі досліду (R_{∞}).

б) розраховують для кожного вимірювання значення $(\chi_{\infty} - \chi_{\tau})$ і $\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau})$.

в) креслять графік у координатах $\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau}) = f(\tau)$, визначають тангенс кута нахилу отриманої прямої, який і дорівнює константі швидкості реакції. Заносять його значення до таблиці.

Лабораторна робота № 4 ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИДУ ГІДРОГЕНУ У ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ

Мета роботи: 1. Ознайомитись із волюмометричним методом контролю за ходом хімічної реакції. 2. Визначити порядок, константу швидкості та період напівперетворення реакції розкладу пероксиду гідрогену на гетерогенному каталізаторі. 3. Порівняти каталітичну активність різних речовин відносно до реакції розкладу пероксиду гідрогену.

У водних розчинах пероксид гідрогену спонтанно повільно розкладається з виділенням кисню за сумарним рівнянням:



Ця реакція прискорюється у присутності багатьох речовин: іонів металів, твердих металів (Pt, Pb, Ag, Co, Ni та інші), оксидів металів, активованого вугілля.

У даній роботі вивчається вплив гетерогенних каталізаторів (табл. 4.1) на швидкість та порядок реакції розкладу пероксиду гідрогену. У гетерогенному каталізі реакція відбувається на поверхні поділу фаз і складається з багатьох стадій:

1. Доставка реагентів до поверхні каталізатора (дифузія).
2. Адсорбція на поверхні каталізатора.
3. Хімічне перетворення.
4. Десорбція продуктів реакції.
5. Відведення продуктів реакції.

У випадку розкладу пероксиду гідрогену лімітуючою стадією найчастіше буває дифузія молекул H_2O_2 до поверхні твердого каталізатора. Підтвердженням цього є залежність швидкості реакції від інтенсивності перемішування реакційної рідини та низька енергія активації. Тому швидкість реакції описується кінетичним рівнянням першого порядку:

$$\omega = k_1 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (4.1)$$

За великих початкових концентрацій пероксиду гідрогену може спостерігатися нульовий порядок реакції.

Для оцінки ефективності каталізаторів співставляють константи швидкостей реакцій на різних каталізаторах, що приведені на одиницю площі істинної поверхні (або маси) каталізатора.

Кінетику реакції вивчають за допомогою волюмометричного метода. За цим методом вимірюються об'єми кисню, що виділяється, за певні проміжки часу. Схема установки показана на рис. 4.1.

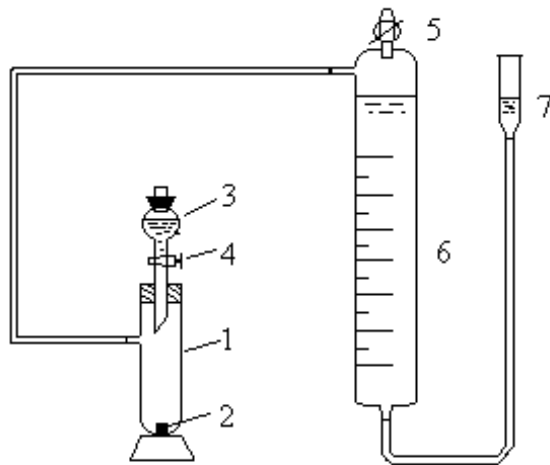


Рис. 4.1. Схема волюмометричної установки для вивчення кінетики реакції розкладу пероксиду гідрогену

Необхідне обладнання:

1. Колба на 100-250 см³ для приготування робочого розчину.
2. Колба на 100 см³ для титрування.
3. Піпетка на 2 см³ для відбору проб розчинів H₂O₂.
4. Піпетка на 20 (25) см³.
5. Циліндр мірний об'ємом 100 см³.
6. Циліндр мірний об'ємом 25 см³ (для розчину H₂SO₄).
7. Бюретка на 25 см³.
8. Лійка до бюретки.
9. Секундомір.
10. Мішалка.
11. Установка волюмометрична.
12. Важки.

Реактиви:

1. Розчин H₂O₂ ≈ 2 н.
2. Розчин H₂SO₄ ≈ 1 М.
3. Розчин KMnO₄ 0,1 н.
4. Набір каталізаторів відповідно до табл. 4.1.

Послідовність виконання експерименту

1. Перед початком досліду необхідно визначити концентрацію вихідного розчину пероксиду гідрогену (тому що він нестійкий), а потім приготувати робочий розчин. Для цього відмірюють 1 мл вихідного розчину H₂O₂ у колбу для титрування, додають 20 мл 2 н. сірчаної кислоти і титрують 0,1 н. розчином калій перманганату до блідо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом ≈ 30 с. За результатами титрування розраховують концентрацію пероксиду гідрогену (у моль-еквівалентах на дм³):

$$N_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{вих}}}, \quad (4.2)$$

де N_{KMnO_4} – нормальність розчину KMnO₄ (0,1 н.);

V_{KMnO_4} – об'єм розчину KMnO₄, мл, що пішов на титрування;

$V_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{вих}}$ – об'єм вихідного розчину H₂O₂, взятий для титрування (1 мл).

2. Шляхом розведення вихідного розчину водою готують 80-100 см³ 0,7 ÷ 0,9 нормального робочого розчину H₂O₂ (об'єм і концентрацію задає викладач). Точну концентрацію отриманого розчину визначають титруванням його проб об'ємом 2 мл (методика титрування описана вище). За середнім результатом двох-трьох титрувань обчислюють кількість H₂O₂ у реакційному об'ємі розчину (у молях):

$$n_{H_2O_2} = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4}}{2 \cdot V_{H_2O_2}} \cdot \frac{V_p}{1000} \quad (4.3)$$

де $V_{H_2O_2}$ – об'єм проби розчину, мл, взятий для титрування (2 мл);

V_p – реакційний об'єм цього розчину (20-25 мл – за завданням викладача).

3. Підготувати установку до роботи. Для цього у реакційну посудину 1 (див. рис. 6.1) вміщують наважку каталізатора (за завданням викладача) й мішалку 2. Далі приєднують роздільну лійку 3 до реакційної посудини і при перекритому крані 4 наливають до неї за допомогою піпетки 20-25 мл робочого розчину H_2O_2 . Закривши лійку корком, перевіряють систему на герметичність. Для цього, відкривши кран 5, сполучають систему з атмосферою, піднімають склянку 7, щоб бюретка 6 заповнилась рідиною до нульової позначки і перекривають кран 5. Опускають склянку 7 приблизно на чверть висоти бюретки. Якщо забезпечена достатня герметичність системи, то рівень рідини у бюретці трохи знизиться і далі буде залишатись постійним протягом довільного часу. У цьому випадку можна виконувати експеримент.

4. Записують атмосферний тиск за барометром (знаходиться у препаративній лабораторії) та температуру, при якій виконується дослід, і розраховують V_∞ – об'єм кисню, що може виділитись при повному розкладі взятої кількості пероксиду гідрогену. За рівнянням реакції при розкладі двох молей H_2O_2 одержується один моль кисню, тому:

$$V_\infty = \frac{n_{H_2O_2}}{2} \cdot \frac{RT}{P_{O_2}}, \quad (4.4)$$

де $R = 8,314$ Дж/(моль · К);

P_{O_2} – тиск кисню.

Об'єм газу, що вимірюють в експерименті, окрім кисню, містить насичену водяну пару, отже:

$$P_{O_2} = P - P_{H_2O}, \quad (4.5)$$

де P_{O_2} – тиск кисню, Па;

P – атмосферний тиск, Па;

P_{H_2O} – тиск насиченої водяної пари за температури дослід, Па.

Слід врахувати, що об'єм газу, що виділяється, вимірюють у cm^3 , тому:

$$V_\infty = \frac{n_{H_2O_2}}{2} \cdot \frac{RT}{(P - P_{H_2O})} \cdot 10^6. \quad (4.6)$$

5. Вмикають мішалку, далі, відкривши кран 4, зливають робочий розчин H_2O_2 у реактор 1. Відрахування часу починають з моменту, коли роздільна лійка 3 випорожниться приблизно наполовину. Об'єм кисню, що виділяється, фіксують через рівні проміжки часу за об'ємом рідини, витісненої з бюретки, при однакових рівнях рідини у ній та урівнюючій склянці 7. Коли об'єм кисню, який виділився, складе *приблизно* $\frac{2}{3} V_\infty$, вмикають перемішування, відкривають кран 5, та розбирають установку. Відпрацьований розчин обережно зливають з реакційної посудини і достають мішалку. Посуд промивають дистильованою водою і готують установку до наступного експерименту за завданням викладача.

Кількість каталізаторів та інтервали часу, через які вимірюють об'єми виділеного кисню, наведені у табл. 4.1.

Отримані експериментальні дані для кожного каталізатора записують в окрему таблицю (табл. 4.2).

Таблиця 4.1

Рекомендовані кількості каталізаторів та інтервали часу між вимірюваннями

Каталізатор	$m_{\text{кат}}, \text{Г}$	Інтервал часу*, хв
MnO ₂	0,05	0,25-0,30
PbO ₂	0,1	0,3-0,5
Co ₃ O ₄	0,5	0,5-1,0
Вугілля активоване	1,0	1-3
Платина	–	1-3

* В міру того, як зменшується концентрація H₂O₂ у реакційній суміші, інтервали часу між вимірюваннями збільшують.

Таблиця 4.2

Результати вимірювань та обчислень

Каталізатор та його маса _____.

Атмосферний тиск P = _____ Па. Тиск насиченої пари води P_{H₂O} = _____ Па.

Температура T = _____ К.

Об'єм робочого розчину V_p = _____ см³.Кількість H₂O₂ n_{H₂O₂} = _____ моль.

Час від початку досліду, τ , хв	V _{τ} , см ³	V _{O₂,τ} , см ³	V _{∞} - V _{O₂,τ} , см ³	x _{H₂O₂} , моль/дм ³	k ₁	k ₀

У цій таблиці V _{τ} – об'єм газу, виділеного на момент часу τ , (експериментальні дані); V_{O₂, τ} – об'єм кисню, розрахований з поправкою на тиск водяної пари за формулою

$$V_{O_2, \tau} = V_{\tau} \cdot \frac{P - P_{H_2O}}{101325}, \quad (4.7)$$

(позначення див. у формулі (4.5); V _{∞} – об'єм кисню, що має виділитись при повному розкладі пероксиду гідрогену (розраховується за формулою (4.6)); k₁ – константа швидкості реакції.

Обробка результатів експерименту

1. Величина V _{∞} пропорційна початковій концентрації пероксиду гідрогену у реакційній суміші, а різниця V _{∞} - V_{O₂, τ} пропорційна вмісту H₂O₂ у будь-який момент часу τ . Порядок реакції можна визначити графічним методом за залежностями: (V _{∞} - V_{O₂, τ}) = f(τ) та ln(V _{∞} - V_{O₂, τ}) = f(τ), або аналітичним методом, розрахувавши константи швидкості реакції для кожного моменту часу за формулою для обраного порядку реакції. У випадку першого порядку реакції використовують формулу

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_{O_2, \tau}}. \quad (4.8)$$

Константа швидкості реакції нульового порядку

$$k_0 = \frac{C_{H_2O_2}^0 - C_{\tau}}{\tau} = \frac{x_{H_2O_2, \tau}}{\tau} \quad (4.9)$$

вимагає розрахунку x_{H₂O₂, τ} – концентрації H₂O₂, що прореагував до даного моменту часу τ . Як зазначено вище, відповідно до рівняння реакції один моль кисню утворюється з двох молей H₂O₂, тому:

$$x_{H_2O_2, \tau} = \frac{2 \cdot P_{O_2} \cdot V_{O_2, \tau}}{1000RT \cdot V_P}, \text{ моль/дм}^3. \quad (4.10)$$

(Позначення див. у формулах 4.4, 4.5, табл. 4.2).
Результати обчислень записують до таблиці 4.2.

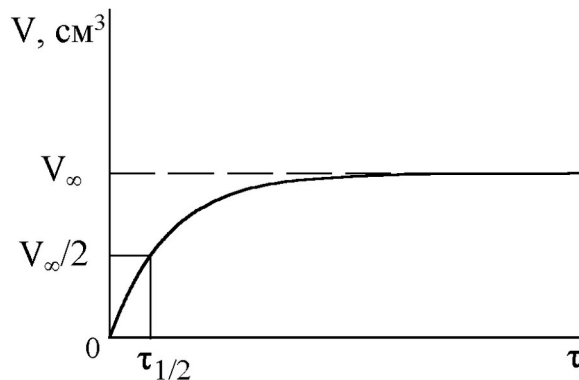


Рис. 4.2. Визначення $\tau_{1/2}$ з графіка залежності $V_{O_2, \tau} = f(\tau)$

2. Період напівперетворення $\tau_{1/2}$ знаходять із графіка залежності $V_{O_2, \tau} = f(\tau)$ (рис. 4.2). За знайденим значенням $\tau_{1/2}$ можна також обчислити константу швидкості і порівняти її із середньою величиною константи, розрахованої за кінетичним рівнянням обраного порядку реакції.

3. Для порівняння каталітичної активності різних каталізаторів знаходять k_{icr} – "істинну" константу швидкості, що розрахована на одиницю площі поверхні або на одиницю маси каталізатора ($k_{icr} = k_{сер}/S_{kat}$ або $k_{icr} = k_{сер}/m_{Kat}$).

Результати лабораторної роботи оформити у вигляді таблиці (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Результати лабораторної роботи

Каталізатор	$k_{сер}$	$k_{граф}$	k_{icr}

4. Зробити висновки з отриманих результатів.