

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

С. І. РУДНЄВА, М. Д. САХНЕНКО, О. П. НЕКРАСОВ,  
А. В. ДЖЕНЮК, І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, Ю. А. ЖЕЛАВСЬКА

## **ФІЗИЧНА ХІМІЯ ONLINE**

*Навчальний посібник  
для студентів інженерно-хімічних спеціальностей*

Частина III

**Кінетика. Електрохімія. Будова речовини**

Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХПІ»

Харків  
НТУ «ХПІ»  
2025

УДК 544 (075)

Ф 83

Серія «Фізична хімія ONLINE»

Рецензенти:

*М. О. Мчедлов-Петросян*, д-р хім. наук, проф., Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна;

*Г. С. Хрипунов*, д-р фіз-мат. наук, проф., Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»;

*В. Л. Чергинець*, д-р хім. наук, проф., Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХПІ» як навчальний посібник для студентів інженерно-хімічних спеціальностей, протокол № 12 від 23.12. 2025 р.

Ф 83: Фізична хімія ONLINE. Ч. III. Кінетика. Електрохімія. Будова речовини. Навчальний посібник для студентів інженерно-хімічних спеціальностей / С. І. Руднева, М. Д. Сахненко, О. П. Некрасов, А. В. Дженюк, І. Ю. Ермоленко, Ю. А. Желавська – Харків : НТУ «ХПІ», ФОП Панов А.М., 2025 – 378с. (Серія «Фізична хімія ONLINE»).

ISBN 978-617-8113-34-6 (Серія «Фізична хімія ONLINE»)

Наведена методика виконання лабораторних робіт з кожної теми та теоретичні відомості з відповідного розділу фізичної хімії. Розроблено багатоваріантні розрахункові завдання з використанням великої кількості експериментальних даних, що одержані професійними дослідниками, на базі яких студент повинен провести всі необхідні розрахунки, відповісти на всі запитання та провести аналіз отриманих результатів.

Призначено для студентів інженерно-хімічних спеціальностей.

Іл. 35. табл. 23. Бібліогр. 9 назв.

УДК 544 (075)

ISBN

©Руднева С. І., Сахненко М. Д.,  
Некрасов О. П., Дженюк А. В.,  
Ермоленко І. Ю., Желавська Ю. А., 2025  
©НТУ «ХПІ», 2025

## Зміст

Передмова	4
Вступ	5
Розділ I. Кінетика	
Лабораторна робота 10. Вивчення кінетики гідратації оцтового ангідриду методом електропровідності	7
Багатоваріантні завдання до лабораторної роботи 10	12
Приклади розв'язання типових завдань з кінетики	35
Лабораторна робота 11. Визначення константи швидкості розчинення	40
Лабораторна робота 12. Визначення порядку хімічної реакції	45
Багатоваріантні завдання до лабораторної роботи 11/12	55
Лабораторна робота 19. Визначення константи швидкості реакції йодування ацетону	99
Багатоваріантні завдання до лабораторної роботи 19	106
Лабораторна робота 20. Визначення константи швидкості інверсії тростинного цукру	124
Багатоваріантні завдання до лабораторної роботи 20	139
Розділ II. Електрохімія	
Лабораторна робота 13. Визначення електрорушійної сили (ЕРС) гальванічних елементів	170
Багатоваріантні завдання до лабораторної роботи 13	184
Лабораторна робота 14. Визначення константи дисоціації $K_{д,с}$ слабкої кислоти	222
Багатоваріантні завдання до лабораторної роботи 14	248
Приклади розрахунків контрольних завдань	283
Розділ III. Будова речовини	
Лабораторна робота 23. Молекулярна спектроскопія	287
Лабораторна робота 25. Визначення дипольних моментів органічних молекул	343
Багатоваріантні завдання до лабораторної роботи 25	355
Список джерел інформації	377

## Передмова

Якщо в березовім гаю  
Цю книжку візьмете ви в руки,  
Вона відкриє вам «душу» свою  
Про будову молекул та про сполуки.

Стрімкі ряди кінетичних рівнянь  
Дозволять механізм запусити,  
Не той, що потребує механічних втручань,  
А «синтезатор» продуктів амбінних!

Таких як пірогалол і галоген-похідні,  
Арени, ментол, Ксантем, Амбробене  
Для яких виробництво – не години, а дні  
Попри здобутки технологій численні!

Незмінні закони матінки природи  
І наше завдання – їх розпізнати!  
Аби проблеми розв'язувати які завгодно  
Та відповіді фахові завжди надавати!

Фотохімії закони стануть в нагоді  
Коли створюватимеш свою енергетику  
Бо напівпровідників легуванням змінивши природу  
Сонячні промені перетвориш в електрику!

Електрохімії визнані істини -  
ЕРС і ПЕШ, стала Тафеля, вихід за струмом,  
Цей посібник в повному обсязі висвітлить  
І не будуть на іспиті очі заповнені сумом!

Будова молекул – вершина фізхімії :  
ЕПР, ЯМР, дипольні моменти,  
Випромінювання і кванти, спектри і лінії -  
То є Всесвіту структурні елементи!

Та навіть з огляду на їх складність  
Людство до них призвичаїлось -  
А шлях до істин приносить радість,  
Тому їх розумінню ми і навчаємо!

## ВСТУП

Традиційний спосіб викладання курсу фізичної хімії завжди поділяв лекційні та лабораторні заняття. Однак модернізація навчальних планів, що вимагає збільшення самостійної роботи студентів, використання методів дистанційного навчання, коли студенти не мають можливості виконувати лабораторні роботи власноруч, потребує нового підходу до викладання курсу. Авторами цього посібника розроблені багатоваріантні розрахункові завдання з використанням великої кількості експериментальних даних, що одержані професійними дослідниками, на базі яких студент повинен провести всі необхідні розрахунки, відповісти на всі запитання та провести аналіз отриманих результатів, тобто відпрацювати лабораторний практикум дистанційно.

Лабораторні роботи, що наведені у навчально посібнику, належать до таких розділів фізичної хімії: електрохімія, хімічна кінетика, будова речовини та фізичні методи дослідження. Перелік лабораторних робіт та їх постановка базується на досвіді багатьох поколінь викладачів кафедри і є результатом опрацювання, що враховує тенденції останнього часу і сучасні можливості лабораторної бази.

Зміст лабораторних робіт відповідає вимогам типових програм, а викладення автори намагались побудувати таким чином, щоб адаптувати його до завдань, що стоять перед студентами хімічно-інженерних напрямків освіти.

Кожна лабораторна робота супроводжується стислими теоретичними відомостями; надаються методичні вказівки щодо практичного виконання роботи та обчислення експериментальних результатів, наводяться необхідні довідкові дані і конкретні посилання на відповідні загальні підручники і практичні посібники, а також основні контрольні запитання до теорії і методики роботи. Це, на погляд авторів, робить викладення кожної роботи завершеною самоузгодженою методичною розробкою; дає змогу студенту

найкраще самостійно підготуватися до виконання роботи і її наступного захисту відповідно сучасним вимогам.

Наприкінці кожної лабораторної роботи наводиться приклад виконання, проведення відповідних розрахунків та оформлення роботи. Також в кінці кожної лабораторної роботи наводиться докладний аналіз типових контрольних завдань, що суттєво розширює рівень підготовки студентів до усвідомленого виконання заданої лабораторної роботи. Наведені в достатній кількості контрольні запитання дозволяють кожному студенту оцінювати свій рівень оволодіння дисципліною.

В посібнику збережено нумерацію лабораторних робіт відповідно до усталеного їх переліку, опрацьованого протягом багатьох років викладання. Це також стосується і нумерації рисунків і таблиць.

При підготовці рукопису посібника внесок авторів був розподілений відповідно до їх спеціалізації та уподобань, а саме :

С. І. Рудневою опрацьовані експериментальні дані і складені варіанти завдань для аналітичної частини робіт №: 10, 13, 14.

О.П. Некрасовим опрацьовані експериментальні дані і складені варіанти завдань для аналітичної частини робіт №: 20, 25.

А.В. Дженюком опрацьовані експериментальні дані і складені варіанти завдань для роботи №: 23/26, розроблені і виготовлені рисунки для ілюстрації методичних матеріалів.

І.Ю. Єрмоленко опрацьовані експериментальні дані і складені варіанти завдань для робіт №№ 11/12, 19.

Ю.А.Желавською опрацьовано термінологічні визначення.

Загальну редакцію здійснив М. Д. Сахненко.

Автори вдячні А.Ф. Коротковій за комп'ютерний набір і цінні зауваження щодо мови.



## РОЗДІЛ І. КІНЕТИКА

### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 10

### ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ГІДРАТАЦІЇ ОЦТОВОГО АНГІДРИДУ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ

*Мета роботи:* визначити константи швидкості, енергії активації та передекспоненційного множника реакції гідратації оцтового ангідриду.

#### *Теоретичні відомості*

Реакція гідратації оцтового ангідриду



являє собою приклад псевдомолекулярної реакції, тобто будучи двомолекулярною, у розведеному водному розчині вона протікає як реакція першого порядку і практично до кінця. Швидкість такої реакції може бути описана рівнянням:

$$\frac{dc}{d\tau} = kc, \quad (10.1)$$

де  $c$  – концентрація вихідного реагенту;  $k$  – константа швидкості.

Інтегруючи рівняння (10.1), маємо:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}, \quad (10.2)$$

де  $\tau$  – час перебігу реакції від її початку;  $c_0$  – початкова концентрація;  $c$  – концентрація реагенту на момент часу  $\tau$ .

Таким чином, для знаходження значення константи швидкості реакції треба експериментально визначити величини концентрації реагенту в різні моменти перебігу реакції.

Швидкість реакції суттєво залежить від температури, тому всі вимірювання треба проводити при постійній температурі. Значні зміни швидкості реакції зі зміною температури пояснює теорія активних зіткнень. Згідно з цією теорією в хімічну взаємодію вступають тільки активні молекули, енергія яких достатня для здійснення елементарного хімічного акту.

Мінімально надлишкова (порівняно до середньої) енергія, яка достатня, щоб здійснився хімічний акт, має назву енергії активації. Зв'язок енергії активації з константою швидкості дає рівняння Арреніуса:

$$k = Be^{-E/RT}, \quad (10.3)$$

де  $E$  – енергія активації, Дж/моль;  $R$  – універсальна газова стала, Дж/моль К;  $T$  – температура, К;  $B$  – передекспонентний множник;  $k$  – константа швидкості при температурі  $T$ .

Маючи значення двох констант швидкості при двох температурах, можна визначити величину енергії активації:

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \quad (10.4)$$

де  $k_{T_1}$  та  $k_{T_2}$  – константи швидкості при температурах  $T_1$  та  $T_2$ , відповідно.

Знаючи величину енергії активації та значення константи швидкості при будь-якій температурі, можна визначити передекспонентний множник:

$$B = ke^{E/RT}. \quad (10.5)$$

Кінетику реакції гідратації оцтового ангідриду зручно вивчати фізичними методами, які дозволяють визначити концентрацію реагентів, не зупиняючи реакцію та не відбираючи пробу. Найбільш зручним для даної реакції є метод вимірювання електропровідності.

Оскільки вихідні реагенти не проводять електричний струм, а продукт реакції є електроліт, здатність реакційної суміші проводити електричний струм буде збільшуватися під час реакції.

Якщо позначити питому електропровідність реакційної суміші в момент початку реакції  $\varkappa_0$ , електропровідність в момент вимірювання  $\varkappa_\tau$ , електропровідність суміші, вимірюваної по завершенню реакції,  $\varkappa_\infty$ , можна записати:

$$c_0 = \text{const}(\varkappa_\infty - \varkappa_0)$$

$$c = \text{const}(\varkappa_\infty - \varkappa_\tau),$$

оскільки кількість оцтового ангідриду, що прореагував, пропорційна

кількості утвореної оцтової кислоти. Якщо в рівняння (10.2) замість концентрації підставити пропорційні їм електропровідності, то

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_{\infty} - \alpha_0}{\alpha_{\infty} - \alpha_{\tau}}. \quad (10.6)$$

Питому електропровідність розчину можна виразити через його опір та параметри вимірювальної ячейки:

$$R = \rho \frac{l}{S} = \rho L = \frac{L}{\alpha}; \alpha = \frac{L}{R}, \quad (10.7)$$

де  $R$  – електричний опір;  $S$  – площа електродів вимірювальної комірки;  $l$  – відстань між електродами;  $L=l/S$  – стала комірки.

Якщо підставити до формули (10.6) замість  $\alpha$  її значення з (10.7), маємо:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\left( \frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_0} \right)}{\left( \frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_{\tau}} \right)} \quad (10.8)$$

або

$$k\tau = \ln \left( \frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_0} \right) - \ln \left( \frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_{\tau}} \right), \quad (10.9)$$

де  $R_0$  – електричний опір на початку реакції;  $R_{\infty}$  – електричний опір в кінці реакції;  $R_{\tau}$  – електричний опір на момент реакції  $\tau$ .

Електричний опір розчину на початку реакції  $R_0$  експериментально визначити не можна, бо від початку реакції до першого вимірювання проходить деякий час. Тому  $R_0$  визначають екстраполяцією, для чого будують графік  $\ln \left( \frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_{\tau}} \right) = f(\tau)$  (рис. 1).

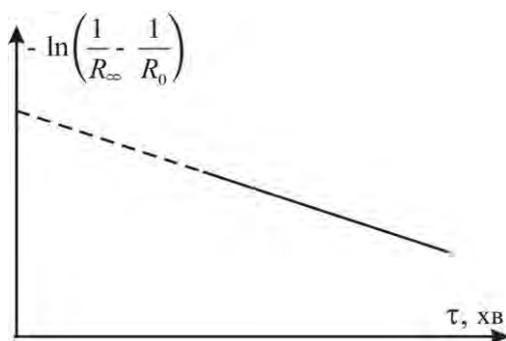


Рисунок 1 – Залежність  $\ln \left( \frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_{\tau}} \right) = f(\tau)$

Екстраполюючи одержану пряму до  $\tau = 0$ , знаходять  $\ln\left(\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0}\right)$ . Рівняння (10.9) є рівнянням прямої в координатах  $\ln\left(\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_\tau}\right) = f(\tau)$ , тангенс кута нахилу якої дорівнює константі швидкості реакції (рис. 1).

### Порядок виконання роботи

У мірну колбу на 50 мл вміщують 5 мл оцтового ангідриду та доводять об'єм до мітки дистильованою водою з температурою термостата, в якому буде виконуватися робота. В момент зливання води з ангідридом вмикають секундомір і не вимикають його, аж поки реакція не скінчиться. Всі виміри роблять, фіксуючи час за секундоміром. Перш за все фіксують час повного розчинення ангідриду, тобто зникнення каламуті. Після розчинення ангідриду обполіскують отриманим розчином вимірювальну комірку та заповнюють її реакційною сумішшю так, щоб вона була вище електродів на 1,5–2 см. Комірку вміщують в термостат, приєднують до вимірювального моста змінного струму, за допомогою якого вимірюють електричний опір розчину. Порядок вимірювання надається на робочому місці. Виміри повторюють як можна частіше, поступово збільшуючи інтервали між вимірами, аж поки два послідовні виміри, зроблені через 15–20 хвилин, не будуть відрізнятися між собою. Результати вимірів записують у таблицю 1.

Таблиця 1. Температура досліду  $t =$  , концентрація розчину  $c_0 =$

Номер вимірювання	Астрономічний час	Час від початку реакції $\tau$ , хв	$R_\tau$ , Ом	$\frac{1}{R_\tau}$ , Ом <sup>-1</sup>		$\lg\left(\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_\tau}\right)$	$k$ , хв <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8

Підрахувавши константу швидкості реакції для кожного моменту, визначають її середнє значення і порівнюють його із значенням константи, знайденим графічним методом (тангенс кута нахилу прямої відносно осі). За константами швидкості при двох температурах (при  $0^\circ \text{C}$   $k_0 = 0,0273 \text{ хв}^{-1}$ ) знаходять енергію активації і передекспоненційний множник, використовуючи рівняння (10.5)

### Контрольні запитання

1. Яким чином експериментально визначають константи швидкості реакції?
2. Напишіть рівняння хімічної реакції, константу швидкості якої ви визначаєте.
3. Які методи дослідження кінетики даної реакції ви можете запропонувати?
4. Які кінетичні особливості має реакція, яку досліджують в роботі?
5. Напишіть кінетичне рівняння реакції, яка досліджується, та вкажіть всі фактори, які впливають на її швидкість.
6. Поясніть, чому реакцію треба здійснювати в термостаті.
7. Який метод використовують для вимірювання електричного опору реакційної суміші?
8. Як можна розрахувати  $E_A$  реакції та передекспоненційний множник в рівнянні Арреніуса?
9. Як можна визначити електричний опір реакційної суміші в момент початку реакції?
10. Чи можливі умови, за якими реакція гідратації оцтового ангідриду буде протікати як реакція другого порядку?



## БАГАТОВАРІАНТНІ ЗАВДАННЯ ДО ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ 10

### ВАРІАНТ 1

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$   $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
1	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	2,5	3,5	6	8	10	15	$\infty$	283
	$R, \text{Ом}$	471	416	374	341	284	255	233	199	135	

### Контрольні запитання 10/1

1. Що таке температурний коефіцієнт швидкості реакції? Чи може він бути менше 1?

2. Записати рівняння для розрахунку константи швидкості гідратації оцтового ангідриду і пояснити зміст величин, що до нього входять.

3. Константа швидкості деякої реакції першого порядку при  $T = 298\text{K}$   $k = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ . Визначити, скільки відсотків вихідної речовини розкладеться за 25 хв і скільки часу буде потрібно для розкладання 90%.

### ВАРІАНТ 2

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$   $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
2	$\tau, \text{хв}$	1	2	3	5	7	9	12	20	$\infty$	283
	$R, \text{Ом}$	441	393	357	305	269	244	218	178	135	

### Контрольні запитання до роботи 10/02

1. Що таке температурний коефіцієнт швидкості реакції? Чи може він бути менше 1?
2. Записати рівняння для розрахунку константи швидкості гідратації оцтового ангідриду і пояснити смисл величин, що до нього входять.
3. Константа швидкості деякої реакції першого порядку при  $T = 298\text{K}$   $k = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ . Визначити, скільки відсотків вихідної речовини розкладеться за 25 хв і скільки часу буде потрібно для розкладання 95%.

### ВАРІАНТ 3

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічно.
2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
3	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	2,5	3,5	6	8	10	15	$\infty$	288
	$R, \text{Ом}$	450	384	338	304	250	223	204	176	136	

### Контрольні запитання до роботи 10/03

1. Як впливає температура на кінетику хімічних реакцій? Сформулювати емпіричне правило Вант-Гоффа.
2. Яка молекулярність і порядок реакції гідратації оцтового ангідриду? Чому для цієї простої реакції не збігаються їх чисельні значення?
3. Реакція розкладання  $2\text{AsH}_3 = 2\text{As} + 3\text{H}_2$  є реакцією першого порядку. При  $t = 310^\circ \text{C}$  загальний тиск змінюється з часом:

$t, \text{годин}$	0	5,5	6,5	8,0
$P, \text{мм. рт. ст.}$	733,32	805,78	818,11	835,34

Визначити константу швидкості.

#### ВАРІАНТ 4

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічно.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	1	2	3	5	7	9	12	20	$\infty$	
4	$R, \text{Ом}$	413	359	320	268	235	213	191	161	136	288

#### Контрольні запитання до роботи 10/04

1. Що таке каталіз? Які існують види каталізу?

2. Написати стехіометричне і кінетичне рівняння реакції, яка досліджується в даній лабораторній роботі. Дати кінетичну характеристику цієї реакції.

3. Процес розпаду ізотопу полонію є реакцією першого порядку. Активність ізотопу полонію зменшується на 6,85% за 14 днів. Визначити константу розпаду, період напіврозпаду і час, протягом якого прореагує 90% початкової кількості.

#### ВАРІАНТ 5

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічно.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	2,5	3,5	6	8	10	15	$\infty$	
5	$R, \text{Ом}$	467	376	321	283	227	203	186	163	139	293

### Контрольні запитання до роботи 10/05

1. Що таке молекулярність хімічної реакції? Порівняти це поняття з поняттям порядок реакції. У яких випадках можливий чисельний збіг цих величин?
2. Записати формулу для розрахунку передекспоненційного множника. Що враховує цей множник в рівнянні Арреніуса?
3. Під час реакції  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$  загальний тиск змінюється з часом:

$\tau$ , хв	0	6,5	13,0	19,9
$P$ , мм. рт. ст.	312	408	488	562

Показати, що ця реакція є реакцією першого порядку і знайти середнє значення константи швидкості.

### ВАРІАНТ 6

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.
2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2$ , К
	$\tau$ , хв	1	2	3	5	7	9	12	20	$\infty$	
6	$R$ , Ом	416	346	300	245	214	194	175	152	139	293

### Контрольні запитання до роботи 10/06

1. Що означає термін «псевдопорядок реакції»? Чи є порядок реакції величиною постійною, що не залежить від умов проведення реакцій?
2. Який вигляд має вираз для періоду напівперетворення вихідних речовин для реакції III порядку, якщо вихідні концентрації реагуючих речовин однакові?
3. Визначити, у скільки разів зросте швидкість реакції при підвищенні температури від 25 до 100С, якщо енергія активації  $E_A = 3 \cdot 10^4$  кДж/моль?

## ВАРІАНТ 7

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічно.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	2,5	3,5	6	8	10	15	$\infty$	
7	$R, \text{Ом}$	842	511	382	310	231	201	184	162	146	298

## Контрольні запитання до роботи 10/07

1. Дати визначення поняттю «порядок реакції». Які чисельні значення може приймати ця характеристика?

2. Який вигляд має графік залежності швидкості реакції від температури?

3. Константа швидкості розкладання NO за рівнянням  $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$   $k_1 = 0,135$  при  $t_1 = 694\text{C}$ ;  $k_2 = 3,7$  при  $t_2 = 812\text{C}$ .

Визначити енергію активації і константу реакції при  $t_3 = 550\text{C}$ .

## ВАРІАНТ 8

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічно.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ .  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	1	2	3	5	7	9	12	15	$\infty$	
8	$R, \text{Ом}$	625	432	341	255	214	191	173	162	146	298

### Контрольні запитання до роботи 10/08

1. Записати кінетичні рівняння для реакцій I, II, III порядків. Пояснити зміст величин, що входять в ці вирази.
2. Які експериментальні дані необхідні для визначення порядку реакції?
3. Температурний коефіцієнт швидкості реакції розкладання йодистого водню в області зазначених нижче температур дорівнює 2. Визначити константу швидкості цієї реакції при  $t_2 = 374$  С, якщо при  $t_1 = 356$  С  $k_1 = 809 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ . Отриманий результат порівняти з експериментально знайденою величиною,  $k_2 = 230 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ .

### ВАРІАНТ 9

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічно.
2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273$  К,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2$ , К
9	$\tau$ , хв	0,5	1,5	2,5	3,5	6	8	10	15	$\infty$	303
	$R$ , Ом	506	351	281	242	193	175	165	153	147	

### Контрольні запитання до роботи 10/09

1. Від яких факторів залежить константа швидкості хімічної реакції? Зіставити за цією ознакою швидкість і константу швидкості.
2. Який порядок реакції гідратації оцтового ангідриду, що протікає в разі надлишку води? Як за результатами експерименту перевірити правильність припущення, що у розведеному водному розчині вона протікає як реакція першого порядку?
3. Процес радіоактивного розпаду (еманації) радю є реакцією першого порядку. Константа розпаду  $k = 2,16 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . Визначити, через скільки часу активність еманації становитиме 20% від початкової.

### ВАРІАНТ 10

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	1	2	3	5	7	9	12	15	$\infty$	
10	$R, \text{Ом}$	411	310	259	207	183	169	159	153	147	303

### Контрольні запитання до роботи 10/10

1. Від яких факторів і як залежить швидкість хімічної реакції?
2. Які кінетичні особливості має реакція гідратації оцтового ангідриду?
3. У реакції, що протікає по мономолекулярному закону, період напіврозпаду дорівнює  $\tau_{1/2} = 1 \text{ с}$ . Визначити константу швидкості реакції і кількість речовини, що не прореагувала до кінця другої секунди.

### ВАРІАНТ 11

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	2	3	6	8	12	20	$\infty$	
11	$R, \text{Ом}$	471	416	393	357	284	255	218	178	135	283

### Контрольні запитання до роботи 10/11

1. Як зміниться швидкість реакції синтезу аміаку  $1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 = \text{NH}_3$ , якщо рівняння реакції записати у вигляді  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ?
2. Як в експерименті визначають початковий і кінцевий опір реакційної суміші ( $R_0$  і  $R_\infty$ )?
3. Визначити енергію активації лужного омилення етилового ефіру оцтової кислоти, якщо процес характеризується наступними константами швидкостей при різних температурах:

$T, \text{K}$	273	293
$k, \text{хв}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	1,17	5,08

### ВАРІАНТ 12

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.
2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
12	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	3	5	6	8	12	20	$\infty$	288
	$R, \text{Ом}$	450	384	320	268	250	223	191	161	136	

### Контрольні запитання до роботи 10/12

1. В якому випадку константа швидкості іонної реакції в розчині  $k_{\text{розч}}$  більше константи швидкості відповідної реакції в газовій фазі  $k_{\text{газ}}$ ?
2. Пояснити, чому швидкість гідратації оцтового ангідриду не залежить від концентрації води. Чи знаходить це відображення в кінетичному рівнянні реакції і чи можна перевірити правильність цього припущення при проведенні розрахунків?
3. Розкладання  $\text{N}_2\text{O}_5$  є реакцією першого порядку, константа швидкості якої  $k = 2 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ . Визначити, скільки відсотків  $\text{N}_2\text{O}_5$  розкладеться за 2 години.

### ВАРІАНТ 13

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	3	5	6	8	12	20	$\infty$	
13	$R, \text{Ом}$	467	376	300	245	227	203	175	152	139	293

### Контрольні запитання до роботи 10/13

1. Що таке ентропія активації, і як її можна розрахувати?
2. Від яких факторів залежать швидкість і константа швидкості гідратації оцтового ангідриду?
3. В деякій мономолекулярній реакції половина взятої речовини розпадається за  $10^3 \text{ с}$ . Визначити, скільки часу потрібно для розкладання 0,9 початкової кількості і скільки часу (с) буде потрібно для завершення реакції на 90%.

### ВАРІАНТ 14

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	3	5	6	8	12	15	$\infty$	
14	$R, \text{Ом}$	842	511	341	255	231	201	173	162	146	298

### Контрольні запитання до роботи 10/14

1. Для яких реакцій можна передбачити залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин?
2. За рахунок чого відбувається активація молекул в мономолекулярних реакціях?
3. Визначити порядок реакції перетворення ціанату амонію в сечовину, якщо при  $T = 35^\circ\text{C}$  були знайдені наступні періоди напіврозпаду при різних вихідних концентраціях.

$c$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,2	0,1	0,05
$\tau_{1/2}$ , годин	9,45	19,15	37,03

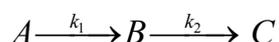
### ВАРІАНТ 15

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.
2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2$ , К
15	$\tau$ , хв	0,5	1,5	3	5	6	8	12	15	$\infty$	303
	$R$ , Ом	506	351	259	207	193	175	159	153	147	

### Контрольні запитання до роботи 10/15

1. Від чого залежить час досягнення максимальної концентрації проміжної речовини  $B$  у послідовній реакції першого порядку



2. Який вигляд має графік залежності логарифма константи швидкості реакції від  $T^{-1}$ ?
3. Константа швидкості бімолекулярної реакції  $k = 0,1095 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ . Визначити час, необхідний для того, щоб початкова концентрація речовини  $c = 0,0835 \text{ моль/дм}^3$  зменшилася наполовину. Речовини взяті в стехіометричному співвідношенні.

### ВАРІАНТ 16

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	2,5	3,5	6	8	10	15	$\infty$	
16	$R, \text{Ом}$	457	417	386	359	309	282	260	221	133	278

### Контрольні запитання до роботи 10/16

1. Які обмеження в застосуванні методу стаціонарних концентрацій?
2. Яка з односторонніх реакцій закінчується швидше при однакових вихідних концентраціях ( $c_0 = 0,1 \text{ моль/л}$ ) і однакових константах швидкості: реакція 1-го, 2-го чи 3-го порядку?
3. Визначити порядок реакції між двома речовинами, якщо за періоди часу, який пройшов від початку реакції, – 5, 15, 30 хвилин вміст вихідної речовини, яка прореагувала, відповідно становить 19,8; 46,7 і 77,0%.

### ВАРІАНТ 17

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	1	2	3	5	7	9	12	20	$\infty$	
17	$R, \text{Ом}$	436	401	372	328	295	270	242	198	133	278

### Контрольні запитання до роботи 10/17

1. При якому співвідношенні констант швидкостей окремих стадій послідовної реакції 1-го порядку  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  період індукції буде найбільшим?
2. Як експериментально визначити концентраційний (істинний) порядок реакції по даному компоненту?
3. Розклад  $N_2O_5$  протікає як реакція першого порядку, константа швидкості якого дорівнює  $k = 0,002 \text{ хв}^{-1}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Визначити відсоток перебігу реакції за 2 години від початку реакції.

### ВАРІАНТ 18

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.
2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273 \text{ К}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{ К}$
	$\tau, \text{ хв}$	0,5	1,5	3	5	6	8	12	20	$\infty$	
18	$R, \text{ Ом}$	457	417	372	328	309	282	242	198	133	278

### Контрольні запитання до роботи 10/18

1. Якої специфічної умови необхідно дотримуватися при використанні хімічних методів аналізу для вивчення швидкості реакції в порівнянні з фізико-хімічними методами аналізу?
2. Реакція  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  першого порядку. Як виглядає графік зміни концентрації речовин А, В і С з часом, якщо  $k_1 > k_2$ ?
3. Константа швидкості деякої реакції першого порядку при  $T = 298 \text{ К}$   $k = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ . Визначити, скільки відсотків вихідної речовини розкладеться за 30 хв і скільки часу буде потрібно для розкладання 80%.

## ВАРІАНТ 19

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$   $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	2,5	3,5	6	8	10	15	$\infty$	
19	$R, \text{Ом}$	452	391	347	314	259	231	212	181	134	286

## Контрольні запитання до роботи 10/19

1. Чи можливі умови, за якими реакція гідратації оцтового ангідриду буде протікати як реакція другого порядку?

2. Як зміниться швидкість реакції синтезу аміаку  $1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2 = \text{NH}_3$ , якщо рівняння реакції записати у вигляді  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ?

3. Реакція першого порядку проходить на 20,5% за 45 хвилин. Скільки моль вихідної речовини вступить до реакції через 2 години, якщо початкова концентрація  $c_0 = 0,5$  моль/л, об'єм розчину – 15 літрів?

$\tau, \text{хв}$	100	200	400	600
$P_\tau - P_0, \text{мм. рт. ст.}$	11,0	22,0	38,0	53,0

Початковий тиск в системі  $P_0 = 200$  мм. рт. ст. Визначити порядок реакції та константу швидкості реакції.

## ВАРІАНТ 20

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, K$
	$\tau, \text{хв}$	1	2	3	5	7	9	12	20	$\infty$	
20	$R, \text{Ом}$	419	367	330	278	245	221	197	165	134	286

### Контрольні запитання до роботи 10/20

1. Чи існують і які хімічні реакції, експериментальна енергія активації яких від'ємна?
2. Які кінетичні особливості має досліджувана реакція?
3. Реакція розкладання аміаку на гарячому вольфрамовому дроті протікає при  $T = 1129K$  за рівнянням:  $2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ . Контроль за швидкістю реакції здійснювали щодо підвищення загального тиску системи  $\Delta P = P_\tau - P_0$ . З часом тиск у системі при постійному об'ємі і температурі підвищувався в такий спосіб:

$\tau, \text{с}$	100	200	400	600	800
$\Delta P = P_\tau - P_0, \text{Па}$	1466	2933	5970	8960	11721

Початковий тиск в системі дорівнює 26660 Па. Визначити порядок реакції і розрахувати константу швидкості (замість концентрацій можна брати тиск).

### ВАРІАНТ 21

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.
2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273K$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, K$
	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	2,5	3,5	6	8	10	15	$\infty$	
21	$R, \text{Ом}$	485	395	338	299	240	213	195	169	138	291

### Контрольні запитання до роботи 10/21

1. Який вплив розчинника на енергію активації реакції, якщо її можна провести і в газовій фазі, і в розчині?

2. Напишіть кінетичне рівняння реакції, яка досліджується, та вкажіть всі фактори, які впливають на її швидкість.

3. Визначте енергію активації реакції на підставі даних про константи швидкості при наступних температурах:

$$T_1 = 398\text{K} \quad k_1 = 4,02 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1};$$

$$T_2 = 413\text{K} \quad k_2 = 19,88 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}.$$

### ВАРІАНТ 22

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
22	$\tau, \text{хв}$	1	2	3	5	7	9	12	20	$\infty$	291
	$R, \text{Ом}$	434	364	317	259	225	203	182	156	138	

### Контрольні запитання до роботи 10/22

1. Який фізичний смисл і розмірність константи швидкості хімічної реакції? Записати вирази для константи швидкості реакцій I і II порядку.

2. Поясніть, чому реакцію треба проводити в термостаті.

3. Реакція  $2A = B$  в газовій фазі є реакцією другого порядку. Кінетика цього процесу вивчалася шляхом вимірювання в певні моменти часу тиску системи при постійному об'ємі. При  $T = 600\text{K}$  були отримані наступні дані:

$\tau, \text{хв}$	0	10,1	36,4	60,9
$P \cdot 10^{-3}, \text{Н/м}^2$	84,2	78,9	69,5	64,4

Розрахуйте швидкість цієї реакції в початковий момент часу в (моль/ $\text{м}^3 \cdot \text{хв}$ ).

### ВАРІАНТ 23

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту,

визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	2,5	3,5	6	8	10	15	$\infty$	
23	$R, \text{Ом}$	505	389	324	282	223	198	182	160	141	295

### Контрольні запитання до роботи 10/23

1. Чи впливає і як іонна сила на швидкість реакції між іонами в розчині?

2. Яка з односторонніх реакцій закінчується швидше при однакових вихідних концентраціях ( $c_0 = 1 \text{ моль/л}$ ) і однакових константах швидкості: реакція 1-го, 2-го чи 3-го порядку?

3. При  $T_1 = 323\text{K}$  при однаковій концентрації реагуючих речовин швидкість реакції в 10 разів вища, ніж при  $T_2 = 293\text{K}$ . Обчислити енергію активації цієї реакції.

### ВАРІАНТ 24

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$   $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	1	2	3	5	7	9	12	20	$\infty$	
24	$R, \text{Ом}$	438	352	300	241	209	189	171	151	141	295

### Контрольні запитання до роботи 10/24

1. Які експериментальні дані необхідні для розрахунку енергії активації? Записати рівняння для розрахунку енергії активації.

2. Чи існує зв'язок між константами прямої і зворотної реакції та максимальною роботою цього процесу?
3. Швидкість реакції 2-го порядку дорівнює  $k = 6,9 \cdot 10^{-7}$  (моль/л·с) при концентрації одного реагенту  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а другого  $5,0 \cdot 10^{-3}$  мол/л. Розрахувати константу швидкості в (см<sup>3</sup>/моль·с).

### ВАРІАНТ 25

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.
2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2}$  хв<sup>-1</sup>.

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	2	3	6	8	12	20	$\infty$	
25	$R, \text{Ом}$	505	389	352	300	223	198	171	151	141	295

### Контрольні запитання до роботи 10/25

1. При підвищенні температури на 10 градусів і інших рівних умовах швидкість однієї гетерогенної реакції збільшилася в 3 рази, а іншої – в 1,4 рази. В якій області – дифузійній або кінетичній – протікає кожна з цих реакцій?
2. У чому перевага фізичних методів аналізу для вивчення швидкості хімічних реакцій в порівнянні з хімічним методом аналізу?
3. Дві реакції однакового порядку мають однакові передекспоненційні множники, але їх енергія активації різна:  $E_2 - E_1 = 13,6$  кДж/моль. Розрахувати відношення їх констант швидкостей при  $T = 298\text{K}$ .

### ВАРІАНТ 26

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
26	$\tau, \text{хв}$	2,5	3	3,5	4	5	6	8	9	$\infty$	293
	$R, \text{Ом}$	340	330	315	295	265	245	215	205	142	

### Контрольні запитання до роботи 10/26

1. У чому полягає суть методу стаціонарних концентрацій?
2. Які методи визначення порядку реакцій вам відомі і на чому вони базуються?
3. При підвищенні температури з  $T_1 = 300\text{K}$  до  $T_2 = 330\text{K}$  швидкість деякої реакції збільшилася в 10 разів. Розрахувати енергію активації реакції, а також визначити середній температурний коефіцієнти даної реакції.

### ВАРІАНТ 27

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.
2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
27	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	3	5	6	8	12	20	$\infty$	288
	$R, \text{Ом}$	450	384	320	268	250	223	191	161	136	

### Контрольні запитання до роботи 10/27

1. В яких випадках швидкість реакції визначається зміною концентрації реагуючих речовин в одиницю часу?
2. Як розрахувати константу швидкості прямої реакції, якщо відома константа швидкості зворотної реакції?

3. Деяка реакція  $A = B + C$  протікає як реакція першого порядку. Визначити константу швидкості цієї реакції, якщо за 20 хвилин вона проходить на 20%.

### ВАРІАНТ 28

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$   $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
28	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	3	5	6	8	12	20	$\infty$	278
	$R, \text{Ом}$	457	417	372	328	309	282	242	198	133	

### Контрольні запитання до роботи 10/28

1. Що таке енергія активації? Які способи активації молекул відомі?
2. Які методи дослідження кінетики цієї реакції можна запропонувати?
3. Початкова концентрація вихідної речовини дорівнює  $c_0 = 0,1$  моль/л. Визначити константу швидкості реакції  $2A = B + C$ , якщо за 20 хвилин вона проходить на 20%, а за 53 хвилини – на 40%.

### ВАРІАНТ 29

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
29	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	2	3	6	8	12	20	$\infty$	283
	$R, \text{Ом}$	471	416	393	357	284	255	218	178	135	

### Контрольні запитання до роботи 10/29

1. У чому полягає експериментальне визначення константи швидкості реакції?
2. Напишіть рівняння хімічної реакції, константу швидкості якої ви маєте визначити.
3. Деяка реакція першого порядку за 10 хвилин проходить на 30%. За скільки хвилин вона пройде на 70%? Визначити константу швидкості даної реакції.

### ВАРІАНТ 30

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.
2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	3	5	6	8	12	15	$\infty$	
30	$R, \text{Ом}$	842	511	341	255	231	201	173	162	146	298

### Контрольні запитання до роботи 10/30

1. Який метод використовують для вимірювання електричного опору реакційної суміші?
2. Як можна розрахувати енергію активації реакції та передекспоненційний множник рівняння Арреніуса?
3. Константа швидкості розкладання деякої реакції в газовій фазі при температурі  $T_1 = 340\text{K}$  ( $k_{340} = 0,3 \text{ хв}^{-1}$ ). Енергія активації  $E_A = 90 \text{ кДж/моль}$ . Визначити період напіврозпаду реакції при  $T_2 = 355\text{K}$ .

### ВАРІАНТ 31

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	2,5	3,5	6	8	10	15	$\infty$	
31	$R, \text{Ом}$	450	384	338	304	250	223	204	176	136	298

### Контрольні запитання до роботи 10/31

1. Як впливає температура на кінетику хімічних реакцій? Сформулювати емпіричне правило Вант-Гоффа.

2. Яка молекулярність і порядок реакції гідратації оцтового ангідриду? Чому для цієї простої реакції не збігаються їх чисельні значення?

3. Реакція розкладання  $2\text{AsH}_3 = 2\text{As} + 3\text{H}_2$  є реакцією першого порядку. При  $t = 310\text{C}$  загальний тиск змінюється з часом:

$t, \text{годин}$	0	5,5	6,5	8,0
$P, \text{мм. рт. ст.}$	733,32	805,78	818,11	835,34

Визначити константу швидкості.

### ВАРІАНТ 32

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	2,5	3,5	6	8	10	15	$\infty$	
32	$R, \text{Ом}$	625	432	341	255	214	191	173	162	146	298

### Контрольні запитання до роботи 10/32

1. Які експериментальні дані необхідні для визначення порядку реакції?

2. Записати кінетичні рівняння для реакцій I, II, III порядків. Пояснити зміст величин, що входять в ці вирази.

3. Температурний коефіцієнт швидкості реакції розкладання йодистого водню в області зазначених нижче температур дорівнює 2. Визначити константу швидкості цієї реакції при  $t_2 = 374\text{C}$ , якщо при  $t_1 = 356\text{C}$   $k_1 = 809 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ . Отриманий результат порівняти з експериментально знайденою величиною  $k_2 = 230 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ .

### ВАРІАНТ 33

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, \text{K}$
33	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	3	5	6	8	12	20	$\infty$	293
	$R, \text{Ом}$	467	376	300	245	227	203	175	152	139	

### Контрольні запитання до роботи 10/33

1. Що таке ентропія активації, і як її можна розрахувати?
2. Від яких факторів залежать швидкість і константа швидкості гідратації оцтового ангідриду?
3. В деякій мономолекулярній реакції половина взятої речовини розпадається за  $10^3 \text{ c}$ . Визначити, скільки часу потрібно для розкладання 0,9 початкової кількості і скільки часу (с) буде потрібно для завершення реакції на 90%.

### ВАРІАНТ 34

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.

2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, K$
34	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	3	5	6	8	12	20	$\infty$	278
	$R, \text{Ом}$	457	417	372	328	309	282	242	198	133	

### Контрольні запитання до роботи 10/34

1. Якої специфічної умови необхідно дотримуватися при використанні хімічних методів аналізу для вивчення швидкості реакції в порівнянні з фізико-хімічними методами аналізу?
2. Реакція  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  першого порядку. Як виглядає графік зміни концентрації речовин А, В і С з часом, якщо  $k_1 > k_2$ ?
3. Константа швидкості деякої реакції першого порядку при  $T = 298K$   $k = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ . Визначити, скільки відсотків вихідної речовини розкладеться за 30 хв і скільки часу буде потрібно для розкладання 80% вихідної речовини.

### ВАРІАНТ 35

1. На підставі отриманих даних електричного опору розчину розрахувати константу швидкості реакції для кожного моменту, визначити її середнє значення і порівняти його із значенням константи, знайденим графічним методом.
2. По константам швидкості при двох температурах визначити енергію активації ( $E_A$ ) і передекспоненційний множник  $B$ , якщо при  $T_1 = 273K$ ,  $k_1 = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ .

№	Дані для розрахунків										$T_2, K$
35	$\tau, \text{хв}$	0,5	1,5	2,5	3,5	6	8	10	15	$\infty$	295
	$R, \text{Ом}$	505	389	324	282	223	198	182	160	141	

### Контрольні запитання до роботи 10/35

1. Чи впливає і як іонна сила на швидкість реакції між іонами в розчині?
2. Яка з одnobічних реакцій закінчиться швидше при вихідних концентраціях ( $c_0 = 1 \text{ моль/дм}^3$ ) і однакових константах швидкості: I, II чи III порядку?
3. При  $T_1 = 323K$  при однаковій концентрації реагуючих речовин швидкість реакції в 10 разів вища, ніж при  $T_2 = 293K$ . Обчислити  $E_A$  цієї реакції.

## Приклади розв'язання типових завдань з кінетики.

**Приклад 1.** Визначити порядок і константу швидкості деякої реакції  $A = B + C$  при  $t = 35C$ , якщо відомі наступні дані про хід реакції:

Час, хв.	9,82	59,60	93,18	142,90	294,80	589,40
поточна концентрація А, %	96,5	80,3	71,0	59,1	32,8	11,1

*Розв'язання.* Визначаємо порядок реакції. Аналітичний метод: підставляємо експериментальні дані в рівняння (10.10–10.12) для константи швидкості різних порядків і порівнюємо між собою значення констант, які отримані для кожного кінетичного рівняння. Для реакції:

$$\text{першого порядку} \quad k^I = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}; \quad (10.10)$$

$$\text{другого порядку} \quad k^{II} = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right); \quad (10.11)$$

$$\text{третього порядку} \quad k^{III} = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right). \quad (10.12)$$

В рівняннях (10.10–10.12)  $k^I, k^{II}, k^{III}$  – константи швидкості реакцій відповідного порядку;  $c$  та  $c_0$  – концентрація вихідної речовини, у моменти часу  $\tau$  та  $\tau_0 = 0$ .

Розрахунок за кожним із наведених рівнянь дає наступний набір значень констант швидкості:

$$k^I = (3,63; 3,68; 3,67; 3,68; 3,78; 3,73) \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1};$$

$$k^{II} = (3,69; 4,12; 4,38; 4,84; 6,95; 13,50) \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}(\%)^{-1};$$

$$k^{III} = (3,76; 4,62; 5,02; 5,65; 14,0; 56,8) \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}(\%)^{-2}.$$

За розрахованими даними видно, що значення константи швидкості для реакції II та III порядків систематично змінюються з ходом реакції, тоді як розраховані за рівнянням I-го порядку значення коливаються навколо деякої середньої величини. Тобто. експери-

ментальні дані підпорядковуються рівнянню (1), це вказує, що реакція є реакцією I порядку.

**Приклад 2.** Під час реакції  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$  в умовах  $V = \text{const}$ ,  $T = 298\text{K}$  загальний тиск змінюється наступним чином:

$\tau$ , хв	0	6,5	13,0	19,9
$P_{\text{заг}}$ , Па	41589	54386	65050	74914

Визначити порядок реакції.

*Розв'язання.* Для вирішення задачі використовуємо графічний метод підстановки. Зауважимо, що кінетичні рівняння виведені для одної з реагуючих речовин. Тому іноді (як у цьому випадку) експериментальні дані необхідно (користуючись хімічними та фізичними законами) перерахувати, щоб їх можна було використувати для визначення порядку реакції.

Припустимо, що в момент  $\tau = 0$  парціальний тиск учасників реакції становить відповідно: ацетону  $P_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = P_0$ , етилену  $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0$ , водню  $P_{\text{H}_2} = 0$ , окису вуглецю  $P_{\text{CO}} = 0$ . Тоді в будь-який момент часу парціальний тиск компонентів буде становити:  $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = P_{\text{H}_2} = P_{\text{CO}} = x$ ,  $P_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = P_0 - x$

а загальний тиск  $P_{\text{заг.}} = P_0 - x + 3x = P_0 + 2x$ .

Звідки  $x = \frac{P_{\text{заг.}} - P_0}{2}$  та  $P_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = P_0 - x = \frac{3P_0 - P_{\text{заг.}}}{2}$ , а

$$c_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{3P_0 - P_{\text{заг.}}}{2RT}.$$

З урахуванням отриманого рівняння, маємо нову таблицю даних:

$c_\tau$	16,79	14,21	12,06	10,07
$\ln c$	2,82	2,65	2,49	2,31
$1/c$	$5,954 \cdot 10^{-2}$	$7,037 \cdot 10^{-2}$	$8,294 \cdot 10^{-2}$	$9,934 \cdot 10^{-2}$
$1/c^2$	$3,545 \cdot 10^{-3}$	$4,952 \cdot 10^{-3}$	$6,878 \cdot 10^{-3}$	$9,869 \cdot 10^{-3}$

На підставі цих даних будуюмо графіки в координатах, які відповідають реакціям I, II, III порядків.

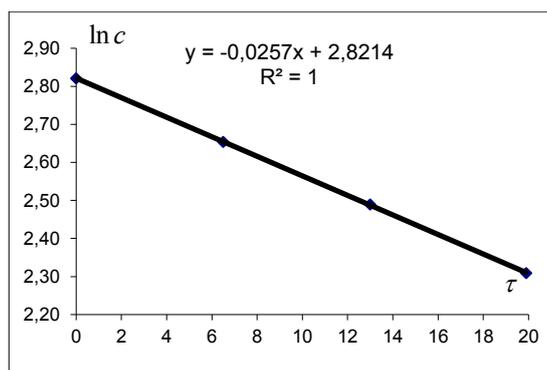


Рисунок 2 – Залежність  $\ln c$  від часу

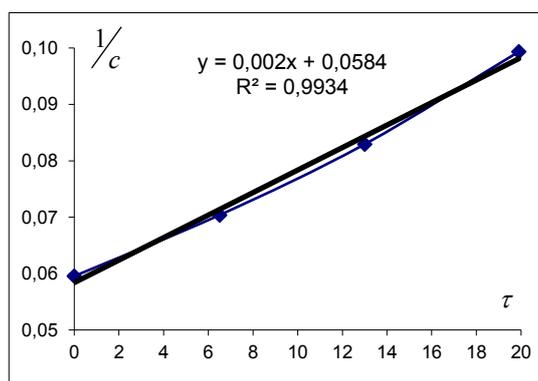


Рис 3 – Залежність  $1/c$  від часу

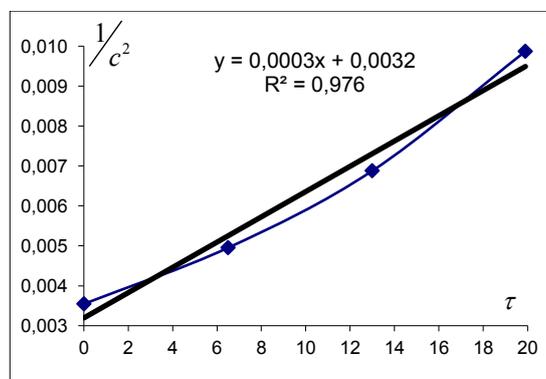


Рисунок 4 – Залежність  $1/c^2$  від часу

Враховуючи значення коефіцієнта кореляції, найкраще підпорядкування експериментальних даних спостерігається для координат реакції I порядку.

**Приклад 3.** Константа швидкості деякої реакції I порядку  $k = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ . Визначити відсоток перебігу реакції за 25 хв і час для розкладання 80% речовини.

*Розв'язання.* Згідно з кінетичним рівнянням реакцій першого порядку, розмірність константи швидкості вказаних реакцій [час<sup>-1</sup>], тобто дана реакція є саме реакцією I порядку. Тоді, користуючись кінетичним рівнянням даних реакцій (10.10), маємо:

$$k^1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}, \text{ де } c_0 - \text{початкова концентрація вихідної}$$

речовини,  $c$  – концентрація вихідної речовини, яка залишилась на момент  $\tau$ ,  $x$  – концентрація вихідної речовини, яка прореагувала на момент  $\tau$ .

Константа швидкості реакції першого порядку не залежить від способу вираження концентрації. Прийmemo  $c_0 = 100$ , тоді  $c = 100 - x$ , де  $x$  – шукана величина, що показує кількість відсотків вихідної речовини, що прореагували за час  $\tau = 25$  хв. Після підстановки маємо:

$$k \cdot \tau = 2,06 \cdot 10^{-3} \cdot 25 = 0,0515 = \ln (100/100 - x);$$

$$100 / 100 - x = e^{0,0515} = 1,053; x = 5,0\%.$$

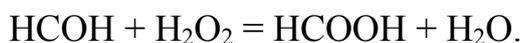
або, іншим способом:

$$x = a(1 - e^{-k_1\tau}) = 100 \cdot (1 - e^{-k_1\tau}) = 100 \cdot (1 - e^{-2,06 \cdot 10^{-3} \cdot 25}) = 5\%.$$

Якщо реакція до моменту  $\tau$  пройшла на 80%, то концентрація реагуючої речовини, що залишилася, становить 20% від вихідної, тоді відповідно до (15):

$$\tau_{80\%} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{0,2C_0} = \frac{1}{2,06 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{1}{0,2} = 781,3 \text{ хв.}$$

**Приклад 4.** Взаємодія формальдегіду з перекисом водню є реакцією II порядку



Якщо змішати рівні об'єми молярних розчинів формальдегіду та перекису, то через дві години при  $T=333\text{K}$  концентрація кислоти дорівнюватиме 0,215 моль/л. Розрахувати проміжок часу, коли вихід реакції становитиме 60%?

*Розв'язання.* Змішування рівних обсягів формальдегіду з перекисом вдвічі розбавляє початкову концентрацію вихідних речовин, тобто  $C_0 = 0,5$  моль/дм<sup>2</sup>. К моменту  $\tau$  концентрація кислоти становить 0,215 моль/л, відповідно до стехіометричних коефіцієнтів

реакції дана кількість кислоти дорівнює кількості формальдегіду (перекису), який прореагував, тоді концентрація формальдегіду на момент  $\tau$  дорівнюватиме:  $C_\tau = 0,5 - 0,215 = 0,285$  моль/л. З рівняння (10.12) визначимо константу швидкості:

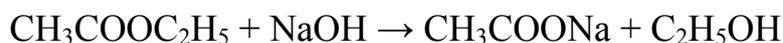
$$k = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{0,285} - \frac{1}{0,5} \right) = 0,75 \text{ годин}^{-1} \text{ (моль/дм}^3\text{)}^{-1}.$$

Якщо реакція пройшла на 60%, тоді концентрація вихідної речовини становить 40% від початкової концентрації, тобто якщо  $C_0 = 0,5$ ; то  $C_\tau = 0,5 \cdot 0,4 = 0,2$  моль/л. Так, час, необхідний для проходження реакції на 60% дорівнює:

$$\tau_{60\%} = \frac{1}{0,75} \left( \frac{1}{0,2} - \frac{1}{0,5} \right) = 40 \text{ годин}.$$

**Приклад 5.** Константа швидкості омилення оцтовоетилового ефіру  $k = 3,19$  л/(моль · час). Визначити час, який знадобиться для омилення 25% оцтовоетилового ефіру з концентрацією 0,005 моль/дм<sup>3</sup> лугом з концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup> ( $C_0$  – різні).

*Розв'язання.* Реакція



проходить як реакція другого порядку, у відповідності з (28)

$$k_2 = \frac{1}{\tau} (a - b) \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)},$$

де  $a$  – початкова концентрація луку в суміші,  $b$  – початкова концентрація ефіру.

За умови задачі  $x = 0,005 \cdot 25/100 = 0,00125$ ;

$$\tau = \frac{1}{3,19 \cdot (0,01 - 0,005)} \ln \frac{0,005(0,01 - 0,00125)}{0,01(0,005 - 0,00125)} = 9,66 [\text{хв}].$$

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 11  
**ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РОЗЧИНЕННЯ**

*Мета роботи:* визначити константу швидкості розчинення твердої органічної кислоти у воді.

*Теоретичні відомості*

Процес розчинення твердого тіла у рідині відноситься до гетерогенних процесів, тому що протікає на поверхні поділу двох фаз.

Кінетика взаємодії в гетерогенних системах відрізняється від гомогенних реакцій. Швидкість гетерогенних процесів залежить від розміру і стану поверхні розділу фаз, а також від швидкості їх відносного руху. Гетерогенні процеси багатостадійні. Крім основного процесу, що протікає на поверхні розділу фаз, обов'язковими є стадії підведення до поверхні вихідних речовин і відведення від неї продуктів реакції. Оскільки ці стадії послідовні, швидкість сумарного процесу визначається швидкістю найповільнішої з них. Якщо найповільнішою є хімічна реакція, то гетерогенний процес в цілому описується законами хімічної кінетики, тобто протікає в «кінетичній області». Якщо найповільнішою стадією є підведення реагентів (або відведення продуктів реакції), то гетерогенний процес описується законами дифузії, тобто протікає у «дифузійній області».

Змінення температури впливає сильніше на швидкість хімічної реакції, ніж на дифузію, тому при збільшенні температури гетерогенна хімічна реакція може перейти з кінетичної області в дифузійну.

Для гетерогенної хімічної реакції, що протікає стаціонарно і складається тільки з двох послідовних стадій (самої хімічної реакції і процесу дифузії), швидкість реакції можна записати як:

$$\omega_p = \frac{c_0}{1/\beta + 1/k}, \quad (11.1)$$

де  $c_0$  – концентрація на межі твердого тіла і розчину;

$\beta$  – коефіцієнт масо передачі;

$k$  – константа швидкості хімічного процесу.

Величини  $1/\beta$  і  $1/k$  називають відповідно дифузійним та хімічним опором. Якщо  $k \gg \beta$ , то швидкість реакції  $\omega_p = \beta \cdot c_0$ , тобто протікає в дифузійній області; якщо  $k \ll \beta$ , то  $\omega_p = k \cdot c_0$ , і тоді реакція протікає в кінетичній області. В інших випадках швидкість сумарного процесу залежить від швидкостей обох стадій. Простішим зразком процесу, що протікає у дифузійній області, є розчинення твердого тіла у рідині. О.Н. Щукарев експериментально довів таку залежність для швидкості розчинення:

$$\omega_p = k \cdot S(c_{нас.} - c), \quad (11.2)$$

де  $k$  – коефіцієнт пропорційності, що залежить від температури, природи тіл та умов розчинення;

$S$  – величина поверхні зіткнення твердого тіла з рідиною;

$c_{нас.}$  – концентрація насиченого розчину;

$c$  – концентрація речовини, що розчинюється, в глибині рідини.

Встановлено, що величина  $k$  пов'язана з коефіцієнтом дифузії і може бути записана як:

$$k = \frac{D}{\delta V}, \quad (11.3)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії;  $\delta$  – товщина уявного шару, який забезпечував би перенесення речовин від поверхні (або до поверхні) тільки шляхом молекулярної дифузії;  $V$  – загальний об'єм рідини.

Ефективна товщина дифузійного шару залежить від характеру руху фаз, які перемішуються (швидкості перемішування, наявності завихрювань і т.п.) та від природи самих речовин. Після підстановки виразу (11.3) у рівняння (11.2) одержимо:

$$\omega_p = k = \frac{DS}{\delta V}(c_{нас.} - c). \quad (11.4)$$

У випадку, коли об'єм рідини, швидкість перемішування і величина поверхні в процесі розчину залишаються постійними або змінюються в незначній мірі, рівняння (11.4) можна записати у такому вигляді:

$$\omega_p = k^0(c_{нас.} - c) \quad (11.5)$$

або

$$-\frac{dc}{d\tau} = k^0 (c_{нас.} - c), \quad (11.5a)$$

де  $k_0$  – константа швидкості розчинення.

Інтегрування рівняння (11.5a) приводить до залежності

$$k^0 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{нас.}}{c_{нас.} - c}, \quad (11.6)$$

яка і є основною розрахунковою формулою у даній роботі.

### *Порядок виконання роботи*

На рис. 5 надана схема установки для вивчення кінетики розчинення.

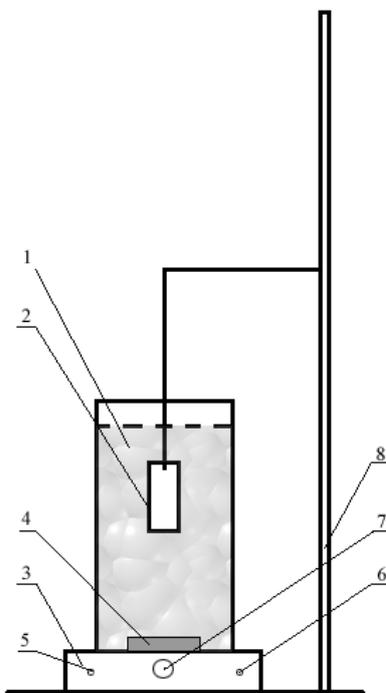


Рисунок 5 – Схема установки для розчинення твердого тіла:

1 – розчинник; 2 – тверде тіло, що розчинюється; 3 – магнітна мішалка; 4 – стрижень магнітної мішалки; 5 – тумблер включення обігріву; 6 – тумблер включення обертання; 7 – ручка регулювання швидкості обертання; 8 – тримач зразка

Циліндрик твердої органічної кислоти (бензойної з позначкою Б.К. або саліцилової з позначкою С.К.), закріплений на штативі, вміщують у хімічну склянку з 120 мл дистильованої води, яку

ставлять на поверхню магнітної мішалки. У склянку опускають металевий стрижень. Включають тумблер електродвигуна (положення «ВКЛ») і шляхом плавного повороту зліва направо регулювальної ручки підбирають оптимальний режим перемішування. Якщо стрижень у склянці почне «стрибати», необхідно зменшити швидкість перемішування рідини до нормального обертання. Всі досліди до закінчення роботи проводять з однією обраною швидкістю перемішування.

Після закінчення перемішування регулювальну ручку виводять у крайнє ліве положення, а електродвигун вимикають (положення «ВИКЛ»).

Розчинення зразка, який досліджується продовжують у відповідності до зазначеного у табл.1 часу, після чого із склянки відбирають дві проби по 50 мл кожна і титрують їх розчином  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

У склянку наливають нову порцію дистильованої води (120 мл) і процес повторюють, причому час розчинення установлюють у відповідності з даними табл.2.

Таблиця 2

Речовина, що досліджується	Час розчинення, хв	Об'єм $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , який пішов на титрування, мл	Концентрація $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , моль/л	Концентрація кислоти, моль/л	Температура досліді, °C	Константа швидкості, хв <sup>-1</sup>
	10					
	15					
	20					
	30					
	45					

Необхідну для розрахунку величину  $c_{\text{нас}}$  при температурі дослідів знаходять шляхом інтерполяції наведених у табл. 3 даних.

Таблиця 3

Температура, °С	Концентрація насичення, моль/л	
	Бензойна кислота	Саліцилова кислота
10	0,1720	–
15	0,2005	0,1158
20	0,2380	0,1327
25	0,2810	0,1653

Всі одержані експериментальні дані вносять у табл.3.

За одержаними експериментальними даними розраховують середнє значення константи швидкості розчинення.

### Контрольні запитання

1. Яка роль дифузії при розчиненні твердої кислоти у воді?
2. Напишіть рівняння для константи швидкості розчинення твердої кислоти у воді.
3. Чи буде залежати константа швидкості розчинення від часу контакту кислоти з водою?
4. Чи залежить швидкість розчинення твердої кислоти у воді від швидкості перемішування?
5. Що називають дифузійним шаром і однакова чи ні концентрація кислоти на внутрішній та на зовнішній поверхнях дифузійного шару?
6. Який метод використовується у даній роботі для визначення концентрації твердої кислоти у воді?
7. Як визначають концентрацію насиченого розчину  $c_{\text{нас}}$  та від яких факторів залежить ця величина?



## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 12

### ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

*Мета роботи:* визначити порядок хімічної реакції.

#### *Теоретичні відомості*

Порядок хімічної реакції є однією з найважливіших її характеристик. Показник ступеня  $n_i$  при концентрації в кінетичному рівнянні (12.1) називається порядком реакції по даному реагенту. Він відображує характер участі реагентів у хімічній реакції. Загальний порядок дорівнює сумі порядків реакції за всіма реагентами (12.2).

$$w = -\frac{dc}{d\tau} = kc_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \dots \quad (12.1)$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots, \quad (12.2)$$

де  $w = -\frac{dc}{d\tau}$  – швидкість хімічної реакції;

$k$  – константа швидкості, тобто швидкість реакції при одиничних концентраціях реагентів;

$c_1, c_2, c_3$  – концентрація реагентів;

$n_1, n_2, n_3$  – порядок реакції по першому, другому, третьому реагенту, відповідно.

Порядок реакції може виражатися як цілим, так і дрібним числом і мати значення від 0 до 3 (не більше); дрібний порядок можуть мати складні хімічні реакції, що протікають через ряд проміжних стадій; в реакції нульового порядку швидкість реакції залишається постійною за часом.

Порядок реакції по кожному з реагентів у переважній більшості випадків (крім простих реакцій) не збігається з числом молекул, що приймають участь у реакції згідно із стехіометричним рівнянням, тому що останнє описує процес у цілому, тобто його матеріальний баланс, але не відображує дійсний механізм реакції.

Таким чином, визначення порядку реакції сприяє з'ясуванню її механізму.

Порядок реакції можна знайти за допомогою декількох методів:

- 1) підстановкою експериментальних значень концентрацій реагентів у кінетичне рівняння;
- 2) за часом половинного перетворення;
- 3) методом ізоляції (метод Оствальда);
- 4) методом побудування графічних (лінійних) залежностей концентрації реагентів від часу перебігу реакції;
- 5) визначенням швидкостей реакції при різних початкових концентраціях реагентів (метод Вант-Гоффа).

В роботі використовують останній метод (метод Вант-Гоффа).

Кінетичні рівняння реакцій при різних концентраціях реагентів:

$$w_1 = kc_{01}^{n_1} \cdot c_{02}^{n_2}; \quad (12.3)$$

$$w_2 = kc_{11}^{n_1} \cdot c_{02}^{n_2}; \quad (12.4)$$

$$w_3 = kc_{01}^{n_1} \cdot c_{12}^{n_2}, \quad (12.5)$$

де  $w_1, w_2, w_3$  – швидкість реакції при різних значеннях початкових концентрацій реагентів;

$k$  – константа швидкості;

$c_{01}, c_{02}, c_{03}$  – початкові концентрації реагентів;

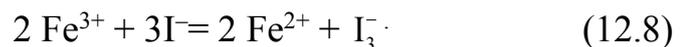
$n_1, n_2$  – порядки реакції по першому і другому реагентам.

Поділивши послідовно рівняння (12.3) на (12.4) і (12.5) і логарифмуючи, знаходимо значення  $n_1$  і  $n_2$ :

$$n_1 = \frac{\ln w_1 / w_2}{\ln c_{01} / c_{11}}; \quad (12.6)$$

$$n_2 = \frac{\ln w_1 / w_3}{\ln c_{02} / c_{12}}. \quad (12.7)$$

Порядок реакції визначають для реакції, що протікає у водному розчині:



Сенс цієї реакції зводиться до відновлення іонів  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  іонами  $\text{I}^-$ , які при цьому окислюються до вільного  $\text{I}_2$ . Молекулярний йод утворює з іонами йоду, що ще не прореагували, комплексні іони  $\text{I}_3^-$ .

Кінетичне рівняння цієї реакції:

$$w = -\frac{dc}{d\tau} = kc_{Fe^{3+}}^{n_1} c_{I^-}^{n_2}. \quad (12.9)$$

Для визначення порядку реакції по кожному з реагентів проводять три досліди з такими концентраціями реагентів:  $c_{01}$ ,  $c_{02}$  та  $c_{01}/2$ ,  $c_{02}/2$ .

В цьому випадку рівняння (12.6) і (12.7) одержують такий вигляд:

$$n_1 = \frac{\ln w_1 / w_2}{\ln 2}; \quad (12.10)$$

$$n_2 = \frac{\ln w_1 / w_3}{\ln 2}. \quad (12.11)$$

Швидкість реакції  $w$  визначають по збільшенню концентрації йоду за одиницю часу:

$$w = \frac{dc_{I_2}}{d\tau} = \frac{c_{I_2} - c_{0I_2}}{\tau_2 - \tau_1}, \quad (12.12)$$

де  $c_{I_2}$  – концентрація вільного йоду, що утворився на момент часу  $\tau$ ;

$c_{0I_2}$  – концентрація вільного йоду до початку реакції ( $\tau = 0$ ).

Оскільки на початку реакції вільний йод відсутній ( $c_{0, I_2} = 0$ ), швидкість реакції можна обчислити за формулою:

$$w = c_{I_2} / \tau. \quad (12.13)$$

При проведенні дослідів підбирають такі інтервали часу, за які у розчинах утворюється однакова кількість вільного йоду, тобто виконується умова:

$$c_{I_21} = c_{I_22} = c_{I_23}.$$

В цьому випадку підстановка залежності (12.13) у рівняння (12.10), (12.11) приводить до розрахункових формул:

$$n_1 = \frac{\ln \tau_2 / \tau_1}{\ln 2}; \quad (12.14)$$

$$n_2 = \frac{\ln \tau_3 / \tau_1}{\ln 2}, \quad (12.15)$$

де  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  – час від початку реакції до появи вільного йоду, що досягається шляхом додатку до реакційної суміші однакової для усіх трьох дослідів кількості гіпосульфїту натрію.

Гіпосульфїт натрію використовується для зв'язування йоду, який утворюється в реакції. Як тільки весь йод прореагує, надлишковий йод фарбує крохмаль, який додається у реакційну суміш як індикатор, у синій колір.

### Порядок виконання роботи

У хімічних склянках на 150 мл готують реакційну суміш згідно з табл. 4.

Вказані у табл. 4 об'єми реагентів відміряють за допомогою бюреток, а крохмаль – циліндром.

Вміст обох склянок швидко зливають, одночасно з цим вмикають секундомір. Ретельно перемішуючи реакційну суміш, спостерігають за її кольором. При появі синього забарвлення зупиняють секундомір і записують у табл. 4 час перебігу реакції  $\tau$ . Для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер.}}$ .

Таблиця 4

№ досліду	Номер склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с	Середній час перебігу реакції $\tau_{\text{сер.}}$ , с
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Крохмаль	H <sub>2</sub> O		
1	Склянка 1	20	-	-	-	-		
	Склянка 2	-	20	10	10	-		
2	Склянка 1	10	-	-	-	10		
	Склянка 2	-	20	10	10	-		
3	Склянка 1	20	-	-	-	-		
	Склянка 2	-	10	10	10	10		

Аналогічно проводять другий і третій досліди. Середній час перебігу реакції підставляють у формули (12.14) і (12.15),

розраховують порядок реакції по кожному з реагентів і загальний порядок реакції.

### **Контрольні запитання**

1. Дайте характеристику основних методів визначення порядку реакції.
2. Напишіть рівняння хімічної реакції, порядок якої ви визначаєте.
3. Які експериментальні дані треба одержати для знаходження порядку даної реакції?
4. Чи можна при визначенні порядку реакції за методом Вант-Гоффа змінювати кількість гіпосульфиту у кожному досліді?
5. Чому кожний дослід рекомендується повторювати три рази і брати середнє значення?



## Пояснення щодо виконання лабораторної роботи № 11

Нагадаємо деякі БАЗОВІ ПОНЯТТЯ.

Швидкість характеризує зміну концентрації за одиницю часу.

Реакції в кінетиці поділяють на прості – що йдуть у одну стадію та складні – що перебігають у декілька стадій).

Два основні принципи кінетики:

1) принцип незалежності (кожна стадія перебігає незалежно від інших);

2) принцип лімітуючої стадії (визначальною стадією є найбільш повільна).

Закон діючих мас (ЗДМ): швидкість реакції пропорційна концентраціям реагуючих речовин у ступенях, які дорівнюють їх коефіцієнтам.

Кінетичним рівнянням називається рівняння, яке пов'язує швидкість реакції з концентраціями реагуючих речовин: наприклад, для реакції:



$a$  і  $b$  – показники степені при концентрації у кінетичному рівнянні називаються порядком реакції з даної речовини, розрізняють і загальний порядок реакції  $n$ , який дорівнює сумі порядків з окремих речовин, тобто  $n = a + b$ .

Коефіцієнт пропорційності в кінетичному рівнянні називають константою швидкості. Він характеризує швидкість реакції, коли  $C_A = C_B = 1$  моль/дм<sup>3</sup>, тобто концентрації реагуючих речовин дорівнюють одиниці.

Крім константи швидкості, найважливішою кінетичною характеристикою хімічної реакції є енергія активації,  $E_A$ , яка визначає мінімальну енергію, яку повинна мати молекула, щоб бути здатною до взаємодії з іншими молекулами.

Вихідними для кінетичного аналізу є отримані на практиці кінетичні криві, які відображають залежність концентрації реагуючих речовин від часу, схематично це зображено на рис. 6.

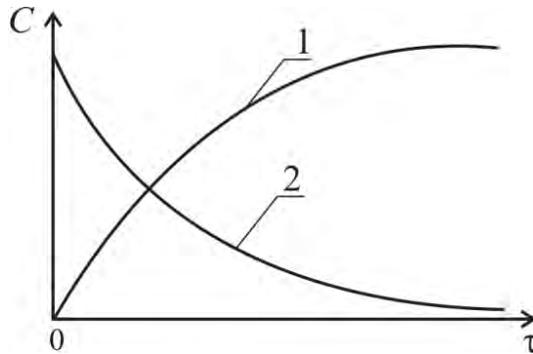


Рисунок 6 – Кінетичні криві: 1 – продукти реакції, 2 – вихідні речовини

Міра крутизни кривої в кожний момент часу  $\tau_i$  (tg кута нахилу) характеризує істинну швидкість реакції в даний момент часу, оскільки нахил дотичної в точці чисельно дорівнює швидкості:  $W = \pm dC_i/d\tau_i$ .

Через певні проміжки часу відбирають проби та визначають концентрацію однієї з реагуючих речовин. Оскільки концентрації реагуючих речовин пов'язані між собою стехіометричними співвідношеннями, то не має значення за якою речовин здійснюється контроль за перебігом реакції. Отримані залежності зміни концентрації від часу зветься кінетичними кривими.

Для контролю над перебігом хімічної реакції використовують як хімічний, і фізичні методи аналізу. Чому важливо знати порядок реакції?

Для реакції 1 порядку кінетичне рівняння:  $k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$ ;

для 2 порядку –  $k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}$ ;

для 3 порядку –  $k_3 = \frac{1}{2\tau} \left( \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$ .

Тобто, для кожного порядку реакції є свій вираз для визначення константи швидкості, і щоб знати, яким рівнянням користуватись, потрібно спочатку визначити порядок реакції. Методів визначення порядку декілька, але на практиці частіше користуються або методом підстановки (по черзі підставляємо отримані для різних проміжків часу значення концентрації однієї з реагуючих речовин у кожне кінетичне рівняння, й те рівняння, в якому константи швидкості будуть однаковими для різних концентрацій і буде шуканим рівнянням), або методом початкових концентрацій Вант-Гоффа.

Ми ознайомимось з вказаними двома методами під час виконання роботи.

### Приклад розрахунків до лабораторної роботи 11

#### Визначення константи швидкості розчинення

Нехай ми досліджуємо константу швидкості розчинення бензойної кислоти в воді при  $T = 298\text{K}$ ; концентрація  $\text{Ba}(\text{OH})_2$   $c = 0,06$  моль/л;  $c_{\text{нас}} = 0,238$  моль/л; при цьому ми отримали наступні результати:

Час розчинення	15	30	45	
Об'єм $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , мл	8,3	16,5	24,7	$k_{\text{сер}} =$

Згідно з рівнянням Щукарева (11.6)

$$k^0 = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_{\text{нас}}}{c_{\text{нас}} - c},$$

для розрахунку константи швидкості розчинення нам спочатку треба розрахувати концентрацію бензойної кислоти після її розчинення протягом 15 хвилин, користуючись законом еквівалентів  $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ ; де індекс 1 належить кислоті, індекс 2 –  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

$$1) c_1 = \frac{8,3 \cdot 0,06}{50} = 0,00996 = 0,01 \text{ моль/л,}$$

тоді

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_{\text{нас}}}{c_{\text{нас}} - c} = \frac{1}{15} \cdot \ln \frac{0,238}{0,238 - 0,01} = 0,00286 = 2,86 \cdot 10^{-3},$$

повторюємо ті ж самі розрахунки для інших проміжків часу, наприклад – 45 хв.

$$2) c_3 = \frac{24,5 \cdot 0,06}{50} = 0,0294 \text{ моль / л}$$

$$k_3 = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_{нас}}{c_{нас} - c} = \frac{1}{45} \cdot \ln \frac{0,238}{0,238 - 0,0294} = 0,00293 = 2,93 \cdot 10^{-3}$$

### Приклад розрахунків лабораторної роботи 12.

Порядок реакції визначають для реакції, що перебігає у водному розчині:



Кінетичне рівняння даної реакції:

$$W = -\frac{dc}{d\tau} = k c_{\text{Fe}^{3+}}^{n_1} c_{\text{I}^-}^{n_2}. \quad (12.9)$$

Тобто ми маємо рівняння, в якому є дві невідомих величини  $n_1$  та  $n_2$ .

В роботі використовують визначенням швидкостей реакції при різних початкових концентраціях реагентів (метод Вант-Гоффа).

Для визначення порядку реакції  $n_1$ , проводять два досліди, в яких концентрація KI незмінна, а концентрація  $\text{FeCl}_3$  в другому досліді у 2 рази менша, ніж у першому, якщо прологарифмувати та поділити рівняння визначення швидкості в першому та другому

досліді, отримаємо  $n_1 = \frac{\ln w_1 / w_2}{\ln 2}$ , аналогічно в першому та третьому

досліді концентрація  $\text{FeCl}_3$  однакові, а концентрація KI в третьому досліді в 2 рази менша за його концентрації в першому, тоді

$n_2 = \frac{\ln w_1 / w_3}{\ln 2}$ . Швидкість реакції  $w$  визначають по збільшенню

концентрації  $\text{I}_2$ , оскільки на початку реакції вільний йод відсутній, то швидкість реакції обчислюють за формулою:  $w = c_{\text{I}_2} / \tau$ . В усіх

дослідах концентрації титранту та крохмалю однакові, тому зміна кольору при титруванні відбудеться при однаковій кількості утсорившегося йоду, однак в кожному досліді буде свій час досягнення її кількості йоду. Так отримаємо рівняння, за якими і визначаємо порядок реакції по окремим компонентам і в цілому.

Розрахунки проводимо, користуючись формулами

$$n_1 = \frac{\ln \tau_2 / \tau_1}{\ln 2} \text{ і } n_2 = \frac{\ln \tau_3 / \tau_1}{\ln 2},$$

де  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  – час від початку, відповідно, I, II та III досвідів.

Візьмемо за приклад результати варіанта 30, за якими середнє значення для  $\tau$ :

$$\tau_1 = 6 \text{ с}; \tau_2 = 12 \text{ с}; \tau_3 = 23,33 \text{ с};$$

тоді порядок по  $\text{Fe}^{3+}$

$$n_1 = \frac{\ln \tau_2 / \tau_1}{\ln 2} = \frac{\ln 12 / 6}{\ln 2} = \frac{\ln 2}{\ln 2} = 1.$$

Порядок по KI:

$$n_2 = \frac{\ln \tau_3 / \tau_1}{\ln 2} = \frac{\ln 23,33 / 6}{\ln 2} = \frac{\ln 3,89}{\ln 2} = \frac{1,358}{0,693} = 1,96 \approx 2,$$

Сумарний порядок реакції  $n = n_1 + n_2 = 1 + 2 = 3$ .

## БАГАТОВАРІАНТНІ ЗАВДАННЯ ДО ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ 11/12

### ВАРІАНТ 1

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ва(ОН) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ва(ОН) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	14	10	3,9	0,02			
		15	5,1				
		20	7,45				
		30	10,7				
		45	15,1				

#### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер.}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					7	9	8				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	17	16	18				
	2		20	10	10								
3	1	20					31	33	32				
	2		10	10	10	10							

## Контрольні запитання до роботи 11/12/01

1. Дайте визначення «загального порядку реакції» і «порядку реакції за даною речовиною». Чим ці поняття відрізняються одне від одного?
2. Спостереження за зміною концентрації якої речовини в лабораторній роботі 12 дозволяє зробити висновок про швидкість досліджуваної хімічної реакції?
3. Яким методом експериментально можна визначити концентрацію кислоти в воді?

## ВАРІАНТ 2

### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ва(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ва(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	20	10	3,5	0,03			
		15	5,2				
		20	6,85				
		30	9,7				
		45	14,4				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					5	6	7				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	13	12	13				
	2		20	10	10								
3	1	20					21	23	22				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/2

1. Дайте визначення молекулярності. Які значення може приймати молекулярність?
2. Які експериментальні дані необхідно мати, щоб визначити порядок хімічної реакції за методом Вант-Гоффа?
3. Від чого залежить швидкість дифузії?

### ВАРІАНТ 3

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ва(ОН) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ва(ОН) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	22	10	12,3	0,15			
		15	16,2				
		20	20,6				
		30	27,0				
		45	35,1				

## Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					5	6	5				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	11	10	10				
	2		20	10	10								
3	1	20					17	19	20				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/03

1. Що називається процесом дифузії? Яка концентрація кислоти на зовнішній і внутрішній поверхні дифузійного шару?
2. Яким методом визначається порядок хімічної реакції в лабораторній роботі №12 та в чому його суть? Яку роль відіграє гіпосульфит натрію в цій роботі?
3. Чи залежить швидкість розчинення твердої кислоти у воді від швидкості перемішування? Відповідь обґрунтуйте.

### ВАРІАНТ 4

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишилися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ $\text{Ba(OH)}_2$ , мл	$C$ $\text{Ba(OH)}_2$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	18	10	3,8	0,04			
		15	5,45				
		20	8,15				
		30	11,6				
		45	16,8				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		$\text{FeCl}_3$	$\text{KI}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	крохмаль	$\text{H}_2\text{O}$	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					4	6	5				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	12	9	10				
	2		20	10	10								
3	1	20					16	15	17				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/04

1. Яка роль гіпосульфїту натрію в процесі роботи?
2. При підвищенні температури на 10 градусів швидкість однієї реакції збільшується в 4 рази, а другої – в 1,5 рази. У якій області (дифузійній або кінетичній) протікає кожна із цих реакцій і чому?
3. Сформулюйте і запишіть перший закон Фіка. Що називають дифузійним шаром?

## ВАРІАНТ 5

### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ва(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ва(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	16	10	5,0	0,03			
		15	7,65				
		20	9,6				
		30	14,15				
		45	19,4				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер.}}$ ), визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					8	6	7				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	14	13	12				
	2		20	10	10								
3	1	20					28	26	24				
	2		10	10	10	10							

## Контрольні запитання до роботи 11/12/05

1. Як визначають концентрацію насиченого розчину  $c_{\text{нас}}$ . та від яких факторів залежить ця величина?
2. Чи можна при визначенні порядку реакції методом Вант-Гоффа змінювати кількість гіпосульфиту в кожному досліді?
3. Для яких реакцій співпадають поняття «порядок реакції» і «молекулярність»?

## ВАРІАНТ 6

### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  ( $\text{хв}^{-1}$ ).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ва(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ва(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	16	10	6,3	0,03			
		15	9,35				
		20	12,6				
		30	18,75				
		45	26,8				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					9	10	11				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	18	19	20				
	2		20	10	10								
3	1	20					31	33	34				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/06

1. Чому кожний дослід в лабораторній роботі №12 рекомендується повторювати три рази і брати середнє значення часу перебігу?
2. Який метод використовується у даній роботі для визначення концентрації твердої кислоти у воді?
3. У чому полягають особливості кінетики гетерогенних процесів?

### ВАРІАНТ 7

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	22	10	5,3	0,06			
		15	8,3				
		20	11,6				
		30	16,5				
		45	24,8				

## Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ), визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг}}$
1	1	20					9	10	11				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	20	19	22				
	2		20	10	10								
3	1	20					35	37	34				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/07

1. Що таке молекулярність? Які значення вона приймає?
2. Які експериментальні дані необхідно мати, щоб визначити порядок хімічної реакції за методом Вант-Гоффа?
3. За допомогою правила Вант-Гоффа обчисліть, при якій температурі реакція практично закінчується через 15 хвилин, якщо при  $T_1 = 293\text{K}$  на це буде потрібно 2 години. Температурний коефіцієнт для цієї реакції дорівнює  $\gamma = 3$ .

### ВАРІАНТ 8

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ $\text{Ba(OH)}_2$ , мл	$C$ $\text{Ba(OH)}_2$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	15	10	24,3	0,008			
		15	36,3				
		20	47,6				
		30	68,5				
		45	97,8				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		$\text{FeCl}_3$	$\text{KI}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	крохмаль	$\text{H}_2\text{O}$	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					6	5	8				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	12	15	11				
	2		20	10	10								
3	1	20					21	22	24				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/08

1. Реакція термічного розкладання етану є реакцією I порядку. При  $T_1 = 823\text{K}$  константа швидкості цієї реакції дорівнює  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{c}^{-1}$ , а при  $T_2 = 903\text{K}$  –  $141,5 \cdot 10^5$ . розрахуйте період напівперетворення для цієї реакції.
2. З яких стадій може складатися гетерогенний процес розчинення твердої кислоти у воді?
3. Яким методом визначається порядок хімічної реакції в лабораторній роботі №12 і в чому полягає його суть?

## ВАРІАНТ 9

### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	15	10	5,3	0,02			
		15	7,3				
		20	10,2				
		30	14,5				
		45	20,8				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер.}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліді	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					6	5	7				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	10	13	11				
	2		20	10	10								
3	1	20					21	21	22				
	2		10	10	10	10							

## Контрольні запитання до роботи 11/12/09

1. Як визначається час однакового виходу по йоду?
2. Що називають «температурним коефіцієнтом дифузії» та чому він дорівнює?
3. Як варіюються концентрації речовин, що реагують, при виконанні роботи?

## ВАРІАНТ 10

### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ва(ОН) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ва(ОН) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	25	10	5,6	0,03			
		15	8,3				
		20	11,2				
		30	15,5				
		45	21,8				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					11	12	13				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	23	25	21				
	2		20	10	10								
3	1	20					41	43	42				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/10

1. Чи відрізняються за величиною константи швидкості розчинення твердої кислоти у воді при розчиненні впродовж 10, 20 і 30 хвилин? Відповідь обґрунтуйте.
2. Для яких реакцій збігаються порядок і молекулярність?
3. Які чинники впливають на швидкість дифузії?

### ВАРІАНТ 11

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	17	10	11	0,02			
		15					
		20	23				
		30					
		45	41				

## Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ), визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг}}$
1	1	20					13	12	13				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	23	25	22				
	2		20	10	10								
3	1	20					41	43	44				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/11

1. Який вигляд має графік залежності логарифма константи швидкості реакції від температури і від  $1/T$ ?
2. Запишіть вирази для розрахунку  $n_1$  і  $n_2$  в лабораторній роботі. Які експериментальні дані потрібні для цього?
3. Чи можна змінювати кількість гіпосульфиту натрію в реакційній суміші в кожному із трьох дослідів при визначенні порядку реакції за методом Вант-Гоффа?

### ВАРІАНТ 12

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишилися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , мл	$C$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	26	10	13,4	0,03			
		15	19,3				
		20	26,2				
		30	38,2				
		45	55,8				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер.}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		$\text{FeCl}_3$	$\text{KI}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	крохмаль	$\text{H}_2\text{O}$	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					12	11	13				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	23	25	26				
	2		20	10	10								
3	1	20					44	40	42				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/12

1. Як графічно визначити значення константи швидкості реакції II порядку при рівних концентраціях реагуючих речовини?.
2. Які розмірності мають константи швидкості хімічних реакцій різних порядків?
3. Який порядок має процес розчинення твердої органічної кислоти у воді? На підставі яких експериментальних даних можна підтвердити правильність припущення про порядок цієї реакції?

### ВАРІАНТ 13

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишилися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	16	10	8,9	0,02			
		15	12,3				
		20	16,2				
		30	25,2				
		45	37,8				

#### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер.}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					10	11	13				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	22	19	23				
	2		20	10	10								
3	1	20					41	39	42				
	2		10	10	10	10							

## Контрольні запитання до роботи 11/12/13

1. Що мається на увазі при застосуванні терміна «час напівперетворення»? Які характеристики реакції можна визначити із залежності часу напівперетворення від вихідної концентрації речовини?
2. Чи залежить константа швидкості розчинення від часу контакту твердої кислоти з водою?
3. Як варіюють концентрації реагуючих речовин при виконанні роботи №12?

## ВАРІАНТ 14

### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишилися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  ( $\text{хв}^{-1}$ ).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ва(ОН) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ва(ОН) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	16	10	3,9	0,03			
		15	6,1				
		20	8,2				
		30	12,2				
		45	17,4				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					13	11	13				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	26	23	24				
	2		20	10	10								
3	1	20					45	43	42				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/14

1. Які методи існують для визначення порядку реакції? У чому полягає метод Оствальда-Нойєса?
2. Період напівперетворення речовини в реакції I порядку при  $T_1 = 298\text{K}$  дорівнює 120 хв, а при  $T_2 = 318\text{K}$  – 15 хв. Визначте температурний коефіцієнт швидкості реакції  $\gamma$ .
3. Що називають «дифузійним шаром»? Від чого залежить товщина дифузійного шару?

### ВАРІАНТ 15

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	18	10	14,9	0,007			
		15	23,1				
		20	33,2				
		30	44,0				
		45	67,4				

## Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ), визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг}}$
1	1	20					8	7	9				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	18	14	17				
	2		20	10	10								
3	1	20					32	34	30				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/15

1. Реакція першого порядку проходить на 20% за 30 хв. Яка швидкість реакції, якщо початкова концентрація  $c_0 = 0,01$  моль/л?
2. Запишіть рівняння Щукарева для розрахунку константи швидкості розчинення твердої органічної кислоти у воді. Як визначається концентрація кислоти в даний момент часу?
3. Поясніть, чому при визначенні порядку реакції взаємодії FeCl<sub>3</sub> із KI методом Вант-Гоффа час досягнення однакового виходу по йоду в трьох проведених дослідах відрізняється?

### ВАРІАНТ 16

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  та площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишилися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ $\text{Ba(OH)}_2$ , мл	$C$ $\text{Ba(OH)}_2$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	22	10	4,3	0,05			
		15	6,7				
		20	8,6				
		30	11,7				
		45	17,4				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		$\text{FeCl}_3$	$\text{KI}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	крохмаль	$\text{H}_2\text{O}$	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					7	7	9				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	15	14	17				
	2		20	10	10								
3	1	20					31	28	30				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/16

1. Як визначається при виконанні лабораторної роботи №11  $c_{\text{нас}}$  і від чого залежить ця величина?
2. Яким законам підпорядковується гетерогенний процес, що перебігає в дифузійній області контролю?
3. Чому при визначенні порядку реакції взаємодії  $\text{FeCl}_3$  з  $\text{KI}$  рекомендовано проводити кожний дослід тричі та брати середнє значення?

## ВАРІАНТ 17

### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишилися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	14	10	8,9	0,02			
		15	12,9				
		20	17,6				
		30	24,9				
		45	38,4				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер.}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					14	15	16				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	28	29	27				
	2		20	10	10								
3	1	20					48	46	47				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/17

1. Чи відрізняються за величиною константи швидкості розчинення твердої кислоти у воді, якщо розчинення проводили 10, 20, 30 хвилин?
2. Чи можна при визначенні порядку реакції методом Вант-Гоффа змінювати кількість гіпосульфїту натрію в кожному із трьох експериментів?
3. Що означає термін «напівперетворення»? Які характеристики реакції можна визначити за залежністю часу напівперетворення від вихідної концентрації?

### ВАРІАНТ 18

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ва(ОН) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ва(ОН) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	20	10	23,6	0,008			
		15	37,9				
		20	44,6				
		30	71,9				
		45	95,4				

#### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					13	15	14				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	28	29	27				
	2		20	10	10								
3	1	20					49	46	47				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/18

- Надайте характеристику інтегральних методів визначення порядку хімічної реакції. Як можна на підставі експериментальних даних підтвердити правильність передбачуваного порядку?
- Чому дорівнює температурний коефіцієнт дифузії?
- Визначити фізичний зміст енергії активації. Чи впливає величина енергії активації на швидкість реакції і чому?

### ВАРІАНТ 19

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	29	10	7,6	0,05			
		15	14,1				
		20	16,2				
		30	26,9				
		45	35,4				

## Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					12	11	14				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	25	24	23				
	2		20	10	10								
3	1	20					45	46	47				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/19

1. Яка особливість кінетики гетерогенних реакцій? Від яких факторів залежить швидкість цих реакцій?
2. Надайте характеристику диференціальних методів визначення порядку хімічної реакції.
3. В чому полягає принцип незалежності елементарних стадій складних реакцій?

### ВАРІАНТ 20

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишилися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , мл	$C$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Салицилова кислота	19	10	5,3	0,03			
		15	7,1				
		20	9,2				
		30	15,9				
		45	21,4				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		$\text{FeCl}_3$	$\text{KI}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	крохмаль	$\text{H}_2\text{O}$	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					4	5	7				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	9	10	11				
	2		20	10	10								
3	1	20					19	21	23				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/20

1. Чи залежить константа швидкості розчинення від часу контакту твердої кислоти з водою?
2. Які умови необхідні для проведення експерименту, щоб для опису процесу розчинення застосувати таке кінетичне рівняння, що за формою збігається з рівнянням реакції першого порядку?
3. В чому полягає принцип лімітуючої стадії складної реакції?

## ВАРІАНТ 21

### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишилися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	27	10	5,3	0,05			
		15	7,1				
		20	9,6				
		30	15,1				
		45	21,4				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер.}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліді	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					7	9	8				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	17	16	18				
	2		20	10	10								
3	1	20					31	33	32				
	2		10	10	10	10							

## Контрольні запитання до роботи 11/12/21

1. Які чинники (у порядку зниження значущості) впливають на швидкість хімічної реакції?
2. Визначити енергію активації реакції, для якої при підвищенні температури від 295 до 305K швидкість реакції подвоюється?
3. За якою ознакою реакції поділяються на порядки? У чому відмінність порядку реакції від її молекулярності?

## ВАРІАНТ 22

### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ва(ОН) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ва(ОН) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	17	10	5,8	0,02			
		15	7,9				
		20	9,3				
		30	15,8				
		45	24,4				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					7	8	8				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	13	16	15				
	2		20	10	10								
3	1	20					26	25	27				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/22

- Сформулюйте основні принципи хімічної кінетики складних реакцій.
- Запишіть вираз для константи швидкості газофазних реакцій типу:  $A \rightarrow B + C$  і  $A \rightarrow B + C + D$  через величини початкового  $P_0$  і загального  $P$  тиску газу в системі.
- Які чинники впливають на порядок реакції взаємодії FeCl<sub>3</sub> з KI? Чи може порядок змінитися під час перебігу реакції?

### ВАРІАНТ 23

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	27	10	5,8	0,07			
		15	7,9				
		20	11,3				
		30	15,8				
		45	24,4				

## Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					9	8	7				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	17	16	17				
	2		20	10	10								
3	1	20					29	25	28				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/23

1. Запишіть рівняння Щукарева для розрахунку константи швидкості розчинення твердої органічної кислоти у воді. Як визначається концентрація кислоти в будь-який момент часу?
2. За яких умов для реакцій першого і другого порядків концентрація продукту буде лінійно змінюватись з часом?
3. Визначити енергію активації реакції, для якої при підвищенні температури від 295 до 305K швидкість реакції потроюється?

### ВАРІАНТ 24

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ $\text{Ba(OH)}_2$ , мл	$C$ $\text{Ba(OH)}_2$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	19	10	8,8	0,03			
		15	10,9				
		20	17,1				
		30	22,8				
		45	34,4				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		$\text{FeCl}_3$	$\text{KI}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	крохмаль	$\text{H}_2\text{O}$	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					9	10	11				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	19	21	20				
	2		20	10	10								
3	1	20					32	34	36				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/24

- Запишіть стехіометричне рівняння реакції в роботі №12, для якої необхідно визначити порядок. Охарактеризуйте цю реакцію.
- Коефіцієнт самодифузії бензолу при  $T_1 = 298\text{K}$  дорівнює  $2,15 \cdot 10^{-5}$ , а при  $T_2 = 318\text{K}$  –  $2,67 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ . Чому дорівнює коефіцієнти самодифузії бензолу при  $T_3 = 328\text{K}$ ?
- Дайте характеристику аналітичної і графічної форм методу підстановки для визначення порядку реакції. Яким чином за допомогою цього методу можна визначити константу швидкості реакції?

## ВАРІАНТ 25

### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ва(ОН) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ва(ОН) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	24	10	9,8	0,03			
		15	15,9				
		20	19,1				
		30	28,8				
		45	41,4				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер.}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					12	13	14				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	26	28	29				
	2		20	10	10								
3	1	20					42	44	46				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/25

1. Що означають терміни «дифузійна», «кінетична» і «змішана області» в кінетиці гетерогенних реакцій? Як визначити, в якій області протікає ця реакція?
2. Чи буде залежати константа швидкості розчинення від часу контакту кислоти з водою?
3. За яких умов реакція першого порядку стає реакцією нульового порядку?

### ВАРІАНТ 26

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишилися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	22	10	4,2	0,06			
		15	6,2				
		20	8,4				
		30	12,8				
		45	18,7				

#### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					11	13	12				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	21	24	22				
	2		20	10	10								
3	1	20					42	44	41				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/26

1. Як впливає середовище, в якому протікає хімічна реакція, на константу швидкості хімічної реакції?
2. Дайте визначення поняттю «дифузійний шар». Від чого залежить товщина дифузійного шару та яким чином вона впливає на швидкість розчинення твердої кислоти у воді?
3. Чому при різних співвідношеннях концентрацій реагентів при титруванні в роботі №12 додається однаковий об'єм гіпосульфиту?

### ВАРІАНТ 27

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	24	10	6,2	0,02			
		15	9,2				
		20	12,4				
		30	18,8				
		45	25,7				

## Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ), визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					9	11	10				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	17	19	20				
	2		20	10	10								
3	1	20					36	34	35				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/27

1. Як залежить від вихідних концентрацій реагуючих речовин період піврозпаду для реакцій другого порядку?
2. Механізм яких реакцій описується стехіометричним рівнянням? Відповідь обґрунтуйте.
3. З яких стадій складається процес розчинення твердої органічної кислоти у воді? Яка стадія є визначальною? Чому?

### ВАРІАНТ 28

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , мл	$C$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Салицилова кислота	23	10	3,2	0,04			
		15	5,1				
		20	6,6				
		30	9,2				
		45	13,7				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		$\text{FeCl}_3$	$\text{KI}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	крохмаль	$\text{H}_2\text{O}$	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					9	8	8				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	17	16	14				
	2		20	10	10								
3	1	20					36	34	35				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/28

1. Чи має розмірність і яку константа швидкості реакції?
2. Чи можна при визначенні порядку реакції методом Вант-Гоффа змінювати кількість гіпосульфиту натрію в кожному із трьох експериментів?
3. Надати графік залежності швидкості дифузії і швидкості хімічної реакції від температури для гетерогенної реакції і вказати, в якому інтервалі температур реакція протікає в дифузійній області, а в якому – в кінетичній.

## ВАРІАНТ 29

### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишилися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	25	10	7,1	0,щ4			
		15	9,2				
		20	14,3				
		30	19,4				
		45	28,3				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер.}}$ ). визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					7	6	8				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	13	12	14				
	2		20	10	10								
3	1	20					25	28	26				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/29

1. Чи може швидкість реакції бути від'ємною величиною? Що означає запис:  $W = -dc/dt$  для реакції  $A \rightarrow B$ ?
2. Поясніть, чому при визначенні порядку реакції методом Вант-Гоффа у всіх трьох експериментах час досягнення однакового виходу по йоду буде різним?
3. При яких умовах для необоротних реакцій першого й другого порядків концентрація продукту лінійно змінюється з часом?

### ВАРІАНТ 30

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	21	10	8,2	0,03			
		15	11,1				
		20	16,1				
		30	23,2				
		45	33,7				

#### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер.}}$ ), визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					7	6	5				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	13	12	11				
	2		20	10	10								
3	1	20					21	23	22				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/30

1. За яких умов проведення експерименту для визначення порядку реакції розчинення твердої органічної кислоти можна застосовувати кінетичне рівняння, що за формою відповідає рівнянню реакції першого порядку? Чи залежить швидкість розчинення твердої кислоти у воді від швидкості перемішування?
2. Визначити енергію активації реакції, для якої при підвищенні температури від 295 до 305К швидкість реакції подвоюється?
3. Яким чином визначається час однакового виходу по йоду в роботі №12?

### ВАРІАНТ 31

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ $\text{Ba(OH)}_2$ , мл	$C$ $\text{Ba(OH)}_2$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	17	10	13,6	0,02			
		15	19,3				
		20	26,2				
		30	38,5				
		45	55,8				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ), визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		$\text{FeCl}_3$	$\text{KI}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	крохмаль	$\text{H}_2\text{O}$	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					13	12	13				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	23	25	22				
	2		20	10	10								
3	1	20					41	43	44				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/31

1. Який вигляд має графік залежності логарифма константи швидкості реакції від температури і від  $1/T$ ?
2. Запишіть вирази для розрахунку  $n_1$  і  $n_2$  в лабораторній роботі. Які експериментальні дані потрібні для цього?
3. Чи можна змінювати кількість гіпосульфиту натрію в реакційній суміші в кожному із трьох дослідів при визначенні порядку реакції за методом Вант-Гоффа?

## ВАРІАНТ 12

### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишилися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	17	10	13,4	0,03			
		15	19,3				
		20	26,2				
		30	38,2				
		45	55,8				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер.}}$ ), визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					12	11	13				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	23	25	26				
	2		20	10	10								
3	1	20					44	40	42				
	2		10	10	10	10							

## Контрольні запитання до роботи 11/12/32

1. Як графічно визначити значення константи швидкості реакції II порядку при рівних концентраціях реагуючих речовини?
2. Які розмірності мають константи швидкості хімічних реакцій різних порядків?
3. Який порядок має процес розчинення твердої органічної кислоти у воді? На підставі яких експериментальних даних можна підтвердити правильність припущення про порядок цієї реакції?

## ВАРІАНТ 33

### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Бензойна кислота	17	10	8,9	0,02			
		15	12,3				
		20	16,2				
		30	25,2				
		45	37,8				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ), визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					10	11	13				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	22	19	23				
	2		20	10	10								
3	1	20					41	39	42				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/33

1. Реакція першого порядку проходить на 20% за 30 хв. Яка швидкість реакції, якщо початкова концентрація  $c_0 = 0,01$  моль/л?
2. Запишіть рівняння Щукарева для розрахунку константи швидкості розчинення твердої органічної кислоти у воді. Як визначається концентрація кислоти в даний момент часу?
3. Поясніть, чому при визначенні порядку реакції взаємодії FeCl<sub>3</sub> із KI методом Вант-Гоффа час досягнення однакового виходу по йоду в трьох проведених дослідах відрізняється?

### ВАРІАНТ 34

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ Ba(OH) <sub>2</sub> , мл	$C$ Ba(OH) <sub>2</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	17	10	3,9	0,03			
		15	6,1				
		20	8,2				
		30	12,2				
		45	17,4				

## Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ), визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		FeCl <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	крохмаль	H <sub>2</sub> O	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					13	11	13				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	26	23	24				
	2		20	10	10								
3	1	20					45	43	42				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/34

1. Які методи існують для визначення порядку реакції? У чому полягає метод Оствальда-Нойєса?
2. Період напівперетворення речовини в реакції I порядку при  $T_1 = 298\text{K}$  дорівнює 120 хв, а при  $T_2 = 318\text{K}$  – 15 хв. Визначте температурний коефіцієнт швидкості реакції  $\gamma$ .
3. Що називають «дифузійним шаром»? Від чого залежить товщина дифузійного шару?

### ВАРІАНТ 35

#### Лабораторна робота № 11

На підставі отриманих експериментальних даних титрування саліцилової кислоти, допускаючи, що товщина поверхневого шару  $\delta$  і площа поверхні саліцилової кислоти в цих умовах лишалися незмінними, визначити середнє значення константи швидкості розчинення саліцилової кислоти у воді  $k$  (хв<sup>-1</sup>).

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	Час розчинення $\tau$ , хв	$V$ $\text{Ba(OH)}_2$ , мл	$C$ $\text{Ba(OH)}_2$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{кисл.}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_t$ , хв <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер.}}$ , хв <sup>-1</sup>
Саліцилова кислота	17	10	14,9	0,007			
		15	23,1				
		20	33,2				
		30	44,0				
		45	67,4				

### Лабораторна робота № 12

За даними часу перебігу реакції (для розрахунків беруть середній час трьох повторних дослідів  $\tau_{\text{сер}}$ ), визначити порядок реакції по кожному компоненту реакції та загальний порядок реакції. Зробити висновок, чи виявляється вказана реакція за механізмом перебігу простою реакцією, чи ні.

№ досліду	№ склянки	Об'єм реагентів, мл					Час перебігу реакції $\tau$ , с			$\tau_{\text{сер.}}$ , с	Порядок реакції $n$		
		$\text{FeCl}_3$	$\text{KI}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	крохмаль	$\text{H}_2\text{O}$	1	2	3		$n(\text{FeCl}_3)$	$n(\text{KI})$	$n_{\text{заг.}}$
1	1	20					8	7	9				
	2		20	10	10								
2	1	10				10	18	14	17				
	2		20	10	10								
3	1	20					32	34	30				
	2		10	10	10	10							

### Контрольні запитання до роботи 11/12/35

1. Що розуміють під терміном «час напівперетворення»? Які характеристики реакції можна визначити із залежності часу напівперетворення від вихідної концентрації речовини?
2. Чи залежить константа швидкості розчинення від часу контакту твердої кислоти з водою?
3. Як варіюють концентрації реагуючих речовин при виконанні роботи №12?



ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 19  
**ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ  
ЙОДУВАННЯ АЦЕТОНУ**

*Мета роботи:* визначити середнє значення константи швидкості реакції йодування ацетону у кислому середовищі і енергії активації цієї реакції.

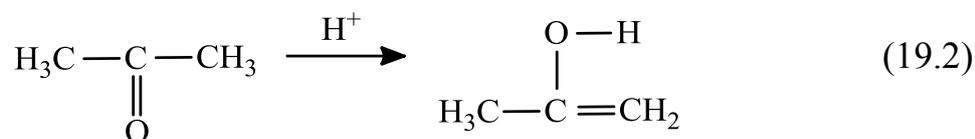
*Теоретичні відомості*

Реакція йодування ацетону у кислому середовищі, як то видно з рівняння реакції, є автокаталітичною, тобто вона репродукує іони водню, які і є каталізаторами:

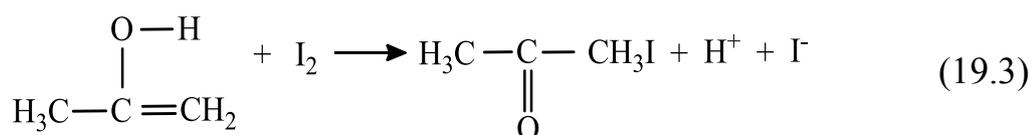


Іншою важливою особливістю вивчаємої реакції є її багатостадійність. Спостерігають дві стадії:

1. Кето-енольна таутомерія:



2. Взаємодія енольної форми з йодом



Перша реакція протікає відносно повільно, а друга – швидко і практично до кінця. Швидкість реакції в цілому визначається швидкістю повільної стадії (таутомірним перетворенням ацетону) і відповідно до закону дії мас пропорційна концентраціям ацетону і іонів водню, тобто визначається кінетичним рівнянням реакцій другого порядку:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc_{\text{ac}}c_{\text{H}^+}, \quad (19.4)$$

де  $-\frac{dc}{d\tau}$  – швидкість реакції;  $k$  – константа швидкості;  $c_{ac}$  і  $c_{H^+}$  – концентрації ацетону і протону, відповідно.

Оскільки в ході реакції концентрація ацетону зменшується, а концентрація протонів збільшується на однакову величину, то кінетичне рівняння (19.4) можна записати у вигляді:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k(c_{ac}^0 - c_x)(c_{H^+}^0 + c_x), \quad (19.5)$$

де  $c_{ac}^0$  і  $c_{H^+}^0$  – початкові концентрації ацетону і протону, відповідно;  $c_x$  – концентрація ацетону, що прореагував за час  $\tau$ , або концентрація протонів, що утворилися за той же час.

Інтегруючи рівняння (19.5) у межах від  $\tau=0$  до  $\tau$  та від  $c_x = 0$  до  $c_x$ , одержимо:

$$k = \frac{1}{\tau(c_{ac}^0 + c_{H^+}^0)} \ln \frac{c_{ac}^0(c_{H^+}^0 + c_x)}{c_{H^+}^0(c_{ac}^0 - c_x)}. \quad (19.6)$$

Таким чином, для визначення константи швидкості реакції йодування ацетону необхідно знати початкові концентрації ацетону і протону та експериментально знайти величину  $c_x$  у задані інтервали часу.

Величину енергії активації знаходять за рівнянням Арреніуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_{акт}}{RT^2}, \quad (19.7)$$

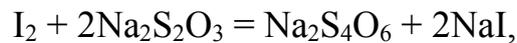
де  $E_{акт}$  – енергія активації;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура.

Інтегруючи рівняння (19.7) у межах від  $T_1$  до  $T_2$  та від  $k_{T_1}$  до  $k_{T_2}$ , одержимо:

$$E_{акт} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}. \quad (19.8)$$

### Порядок виконання роботи

У мірну колбу на 250 мл наливають 25 мл 1М розчину соляної кислоти, 25 мл 0,1 М розчину  $I_2$  в КІ і доливають дистильовану воду з таким розрахунком, щоб до позначки залишалось 20–25 мл. Колбу вміщують у термостат, температура якого зазначена викладачем. Через 10 –15 хв у колбу за допомогою піпетки вводять 2 мл ацетону і вміст колби доводять до позначки дистильованою водою з температурою термостата. Суміш ретельно перемішують (збовтують) і відразу ж відбирають сухою піпеткою першу пробу (25 мл) для аналізу. Цю пробу виливають у підготовлений заздалегідь конус, який містить 25 мл 0,1 М розчину бікарбонату натрію. Час відбору проби приймають за час початку реакції ( $\tau = 0$ ). Втрата кількох хвилин на перемішування не грає суттєвої ролі, тому що спочатку реакція йде дуже повільно. Колбу закривають пробкою і знову вміщують у термостат. Кількість йоду визначають титруванням розчином гіпосульфїту натрію згідно з реакцією:



в результаті якої утворюється тетраіонат натрію – безбарвна речовина.

Титрування проводять до одержання розчину світло-жовтого кольору, після чого до нього додають крохмаль і продовжують титрування до повного обезбарвлення.

За ходом реакції спостерігають шляхом відбору і аналізу проб реакційної суміші через означені викладачем інтервали часу.

Результати дослідів заносять у табл.5.

Таблиця 5

Температура досліду	Астрономічний	$\tau$ , хв	Об'єм гіпосульфїту, мл	$c_{ai}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^+}^0 + c_x$	$c_{ai}^0 - c_x$	$k$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Величину  $c_x$  визначають за рівнянням:

$$c_x = \frac{(V_0 - V_\tau)}{2 \cdot 25} \cdot c_{zin}, \quad (19.9)$$

де  $V_0$  і  $V_\tau$  – об'єм розчину гіпосульфїту натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування першої та даної проби, відповідно;  $c_{zin}$  – концентрація  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , в знаменнику 2, оскільки за рівнянням реакції 1 моль  $\text{I}_2$  реагує з 2 моль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Початкові концентрації  $\text{H}^+$  і ацетону визначаються за формулами:

$$c_{\text{H}^+}^0 = \frac{c_{\text{HCl}}^0 \cdot 25}{250}; \quad (19.10)$$

$$c_{\text{ац}}^0 = \frac{g_{\text{ац}} \cdot 1000}{M_{\text{ац}} \cdot 250}, \quad (19.11)$$

де  $g_{\text{ац}}$  – наважка ацетону, введена у колбу;  $M_{\text{ац}}$  – молекулярна маса ацетону.

$$g_{\text{ац}} = V_{\text{ац}} \rho_{\text{ац}}, \quad (19.12)$$

де  $V_{\text{ац}}$  – об'єм введеного ацетону;  $\rho_{\text{ац}}$  – густина ацетону при заданій температурі (при якій його ввели у мірну колбу), яка обчислюється за формулою:

$$\rho_{\text{ац}} = 0,81248 + 1,1142 \cdot 10^{-3}(273 - T) + 0,315 \cdot 10^{-6}(273 - T)^2, \quad (19.13)$$

де  $T$  – температура, при якій відбиралася проба.

Підставляючи у рівняння (19.6) значення  $c_{\text{ац}}^0$ ,  $c_{\text{H}^+}^0$ ,  $c_x$  і  $\tau$ , обчислюють константи швидкості  $k$  при різних концентраціях реагентів і вносять їх у табл.19.1, після чого розраховують середнє значення константи швидкості.

Для визначення енергії активації за рівнянням (19.8) користуються середнім значенням константи швидкості, визначеної студентами тієї ж групи, але при іншій температурі.

*Розберемо алгоритм визначення  $k$  швидкості та  $E_A$  реакції йодування ацетону на прикладі даних варіанта 34.*

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $K_{\text{сер}}$ ,  $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації реакції  $E_A$ , кДж / моль.

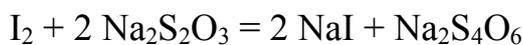
Початкова концентрація розчину соляної кислоти  $c_{\text{HCl}}^0 = 1$  моль/л.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{\text{гип}}$ , мл	$c_{\text{гип}}$ , М	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{H}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{H}^+ + c_x}^0$	$c_{\text{ац} - c_x}^0$	$k$ , (хв·М) <sup>-1</sup>	$k_{\text{сер}}$ (хв·М) <sup>-1</sup>
313	0	17,2	0,01	0,106	0,1					$6,4 \cdot 10^{-3}$
	10	13,3				$7,8 \cdot 10^{-4}$	0,10078	0,10522	0,0073	
	20	10,8				$12,8 \cdot 10^{-4}$	0,10128	0,10472	0,0060	
	30	5,8				$22,8 \cdot 10^{-4}$	0,10220	0,10372	0,0070	
	40	3,9				$26,6 \cdot 10^{-4}$	0,10266	0,10334	0,0063	
288										$8,3 \cdot 10^{-4}$

Величину  $c_x$  визначають за рівнянням:

$$c_x = \frac{(V_0 - V_\tau)}{2 \cdot 25} \cdot c_{\text{гип}}, \quad (19.9)$$

де  $V_0$  і  $V_\tau$  – об'єм розчину гіпосульфїту натрію (мл.), витраченого на титрування першої та даної проби, відповідно;  $c_{\text{гип}}$  – концентрація розчину гіпосульфїту натрію. В знаменнику додаткова 2, оскільки за рівнянням реакції з 1 молям  $\text{I}_2$  реагують 2 моля  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :



В нашому випадку для  $\tau = 10$  хв  $V_0 = 17,2$  мл, а  $V_\tau = 13,3$ ,  $c_{\text{гип}} = 0,01$ , тоді:

$$c_x = \frac{(17,2 - 13,3)}{2 \cdot 25} \cdot 0,01 = 0,00074 = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

Початкові концентрації іонів водню і ацетону визначаються за формулою:

$$c_{\text{H}^+}^0 = \frac{c_{\text{HCl}}^0 \cdot 25}{250}; \quad (19.10)$$

оскільки  $c_{\text{HCl}}^0 = 1$  моль/л, то після розведення в 10 разів  $c_{\text{H}^+}^0 = 0,1$  моль/л.

Для розрахунку початкової концентрації ацетону, визначимо густину ацетону при температурі експерименту ( $T = 313\text{К}$ ) за формулою:

$$\rho_{\text{ац}} = 0,81248 + 1,1142 \cdot 10^{-3}(273 - 313) + 0,315 \cdot 10^{-6}(273 - 313)^2 = 0,7684 \text{ г/л,}$$

тоді  $g_{\text{ац}} = V_{\text{ац}} \cdot \rho_{\text{ац}} = 2 \cdot 0,7684 = 1,537\text{г}$ . Початкова концентрація ацетону:

$$c_{\text{ац}}^0 = \frac{g_{\text{ац}} \cdot 1000}{M_{\text{ац}} \cdot 250}, \quad (19.11)$$

де  $M_{\text{ац}}$  – молекулярна маса ацетону. При цьому отримаємо:

$$c_{\text{ац}}^0 = \frac{1,537 \cdot 1000}{58 \cdot 250} = 0,106 \text{ моль/л}$$

Зверніть увагу на те, що вихідні концентрації ацетону та протону неоднакові, тому рівняння має інший вигляд. Підставляючи у рівняння (19.6) значення  $c_{\text{ац}}^0$ ,  $c_{\text{H}^+}^0$ ,  $c_x$  і  $\tau$ , обчислюють константи швидкості  $k$  при різних концентраціях реагентів і вносять їх у табл.19.1, після чого розраховують середнє значення константи швидкості. Наприклад, для  $\tau = 10$  хв:

$$k = \frac{1}{\tau(c_{\text{ац}}^0 + c_{\text{H}^+}^0)} \ln \frac{c_{\text{ац}}^0(c_{\text{H}^+}^0 + c_x)}{c_{\text{H}^+}^0(c_{\text{ац}}^0 - c_x)} = \frac{1}{10 \cdot (0,1 + 0,106)} \ln \frac{0,106 \cdot (0,1 + 7,8 \cdot 10^{-4})}{0,1 \cdot (0,106 - 7,8 \cdot 10^{-4})} = 0,0073$$

Для визначення енергії активації за рівнянням (19.8) користуються середнім значенням константи швидкості, та константи при іншій температурі, яка представлена наприкінці таблиці.

$$E_{\text{акт}} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{8,314 \cdot 313 \cdot 288}{25} \ln \frac{6,4 \cdot 10^{-3}}{8,3 \cdot 10^{-4}} = 59,3 \text{ кДж/моль}$$

### Контрольні запитання

1. Напишіть рівняння реакції йодування ацетону в кислому середовищі і вкажіть кінетичні особливості цієї реакції.
2. Опишіть методику приготування реакційної суміші і вкажіть, як визначаються початкові концентрації реагентів.
3. Напишіть кінетичне рівняння реакції йодування ацетону і перерахуйте фактори, які впливають на швидкість цієї реакції.
4. Чому досліджувану реакцію відносять до складних реакцій?

5. Які процеси відносять до автокатолітичних, і чому дана реакція є автокатолітичною?
6. З якою метою константу швидкості визначають при двох температурах? Як обчислюють енергію активації?
7. Яку роль в досліджуваній реакції грає HCl? Чи впливає її концентрація на константу швидкості?
8. Поясніть необхідність термостатування суміші при проведенні роботи.
9. Чому проби для титрування відбирають через різні інтервали часу в залежності від температури проведення реакції?
10. Чому пробу для титрування виливають в розчин бікарбонату натрію?
11. Як визначають концентрації реагуючих речовин в різні моменти часу?
12. Який індикатор використовують при титруванні, в чому полягають особливості титрування?



**БАГАТОВАРІАНТНІ ЗАВДАННЯ  
ДО ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ № 19**

**ВАРІАНТ 1**

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{\text{сер}}$ ,  $(\text{хв})^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{\text{гип}}$ , мл	$c_{\text{гип}}$ , М	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{H}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{H}^+}^0 + c_x$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k$ , $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}$ $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$
291	0	19,5	0,01							
	15	19								
	35	18,5								
	55	17,5								
	75	17,2								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

**Контрольні запитання до роботи 19/01.**

1. Як розраховується концентрація  $c_x$  у рівнянні для константи швидкості реакції?
2. Які методи визначення порядку реакції вам відомі, і на чому вони базуються?
3. У якому випадку константа швидкості реакції пов'язана із середньою тривалістю життя молекул?

**ВАРІАНТ 2**

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{\text{сер}}$ ,  $(\text{хв})^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{\text{гип}}$ , мл	$c_{\text{гип}}$ , М	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{H}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{H}^+}^0 + c_x$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k$ , $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}$ $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$
286	0	18,2	0,01							
	20	17,7								
	40	17,2								
	60	16,7								
	80	16,2								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/02.

1. Сформулюйте закон діючих мас і запишіть його для реакцій першого, другого, третього порядків.
2. Який індикатор використовується при титруванні проби? Коли він вводиться?
3. Дайте визначення поняттю «порядок реакції».

### ВАРІАНТ 3

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ац}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^+}^0 + c_x$	$c_{ац}^0 - c_x$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
293	0	19,2	0,01							
	15	18,1								
	35	16,5								
	55	15,6								
	75	13,9								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/03.

1. Яка роль розчину  $NaHCO_3$  при експериментальному вивченні кінетики йодування ацетону в цій роботі?
2. У чому полягають основні твердження теорії перехідного стану, що дозволяють вивести рівняння швидкості хімічної реакції?
3. Що називається молекулярністю реакції? Яких значень вона набуває?

### ВАРІАНТ 4

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{\text{гип}}$ , мл	$c_{\text{гип}}$ , М	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{Н}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{Н}^+}^0 + c_x$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k$ , $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}$ $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$
313	0	17,2	0,01							
	10	13,3								
	20	10,8								
	30	5,8								
	40	3,9								
288										$8,3 \cdot 10^{-4}$

### Контрольні запитання до роботи 19/04.

1. Як припиняють досліджувану реакцію в розглянутий момент часу?
2. З якою метою в цій роботі константа швидкості реакції визначається при двох температурах?
3. Що називається порядком реакції? Яких значень він набуває?

### ВАРІАНТ 5

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{\text{сер}}$ ,  $(\text{хв})^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{\text{гип}}$ , мл	$c_{\text{гип}}$ , М	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{Н}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{Н}^+}^0 + c_x$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k$ , $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}$ $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$
304	0	18,6	0,01							
	15	15,9								
	25	14,2								
	35	12,9								
	45	10,9								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/05.

1. Яку роль в досліджуваній реакції грає  $\text{HCl}$ ? Чи впливає її концентрація на константу швидкості?
2. Напишіть кінетичне рівняння реакції йодування ацетону і перерахуйте фактори, які впливають на швидкість цієї реакції.
3. При одній і тій же концентрації реагуючих речовин швидкість реакції при  $T_1 = 303\text{K}$  вдвічі менше, ніж при  $T_2 = 293\text{K}$ . Обчислити величину похідної  $d \ln k / dT$  при  $T_3 = 300\text{K}$ .

### ВАРІАНТ 6

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ац}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^++}^0 - c_x$	$c_{ац}^0 - c_x$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
287	0	18,6	0,01							
	20	17,8								
	40	16,7								
	60	16,2								
	80	15,4								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/06.

1. Чому досліджувана реакція в даній роботі належить до числа складних реакцій? Відповідь обґрунтуйте.
2. Як визначають зміну концентрації ацетону по мірі перебігу реакції?
3. Через які проміжки часу відбираються проби для титрування? Чому відбір проб при різних температурах роблять через різні проміжки часу?

### ВАРІАНТ 7

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ац}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^++}^0 - c_x$	$c_{ац}^0 - c_x$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
290	0	19,7	0,01							
	20	18,8								
	40	17,7								
	60	16,2								
	75	15,1								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/07.

1. У чому полягає фізичний смисл швидкості й константи швидкості хімічної реакції? Дайте порівняльну характеристику цим поняттям.
2. Охарактеризуйте явище каталізу на прикладі досліджуваної реакції. Які види каталізу вам відомі? У чому їхні особливості?
3. Чому при розрахунку константи швидкості йодування ацетону використовується концентрація іонів водню?

### ВАРІАНТ 8

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ац}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^+}^0 + c_x$	$c_{ац}^0 - c_x$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
307	0	18,7	0,01							
	15	15,1								
	25	13,7								
	35	11,2								
	45	9,1								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/08.

1. Який механізм перебігу досліджуваної реакції в кислому середовищі?
2. Напишіть вираз для константи швидкості досліджуваної реакції.
3. Який фізичний смисл константи швидкості хімічної реакції. Перелічіть фактори, що впливають на неї.

### ВАРІАНТ 9

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{\text{гип}}$ , мл	$c_{\text{гип}}$ , М	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{H}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{H}^+}^0 + c_x$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k$ , $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}$ $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$
288	0	21,7	0,01							
	20	20,7								
	40	20,2								
	60	18,8								
	80	18,1								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/09.

1. Як розраховується  $c_0$  ацетону?
2. Напишіть закон діючих мас і рівняння для константи швидкості досліджуваної реакції.
3. Яку функцію у досліджуваній реакції відіграє HCl?

### ВАРІАНТ 10

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{\text{сер}}$ ,  $(\text{хв})^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{\text{гип}}$ , мл	$c_{\text{гип}}$ , М	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{H}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{H}^+}^0 + c_x$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k$ , $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}$ $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$
295	0	20,3	0,01							
	15	19,1								
	35	17,1								
	55	16,2								
	75	14,8								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/10.

1. Що називається істинною й середньою швидкістю хімічної реакції? Від яких факторів залежить швидкість реакції і який вона має знак?
2. Чи залежить швидкість йодування ацетону від концентрації йоду? Відповідь аргументуйте.
3. Сформулюйте основний постулат хімічної кінетики. Напишіть кінетичні рівняння реакції другого порядку для випадку рівних концентрацій реагуючих речовин.

### ВАРІАНТ 11

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$t$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ац}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^++}^0 - c_x$	$c_{ац}^0 - c_x$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
310	0	20,1	0,01							
	10	17,3								
	20	14,1								
	40	8,4								
	60	3,5								
299										$2,2 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/11.

1. Яким методом вивчається кінетика йодування ацетону? Обґрунтуйте вибір методу дослідження, що використовується.
2. Що називається молекулярністю і порядком реакції? Дайте порівняльну характеристику цим поняттям. Чи можливі випадки збігу цих характеристик?
3. Яку функцію у досліджуваній реакції виконує кислота HCl? Чи впливає її концентрація на швидкість і константу швидкості реакції?

### ВАРІАНТ 12

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$t$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ац}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^++}^0 - c_x$	$c_{ац}^0 - c_x$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
289	0	19,1	0,01							
	15	18,4								
	35	17,3								
	55	16,3								
	75	15,1								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/12.

1. Опишіть методику виконання цієї роботи. За зміною концентрації якого реагенту вивчається кінетика цієї реакції?
2. Напишіть рівняння для константи швидкості реакцій першого та другого порядків. Яка розмірність констант?
3. Які характеристики хімічної реакції підлягають визначенню в цій роботі?

### ВАРІАНТ 13

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ac}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^++}^0 - c_x$	$c_{ac}^0 - c_x$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
312	0	17,7	0,01							
	15	12,7								
	25	9,2								
	35	6,8								
	45	3,1								
299										$2,2 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/13.

1. Як у цій роботі розраховується енергія активації?
2. Напишіть стехіометричне рівняння досліджуваної реакції та охарактеризуйте її.
3. Чому визначення константи швидкості реакції при кожній температурі необхідно робити кілька разів?

### ВАРІАНТ 14

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T,$ К	$\tau,$ хв	$V_{\text{гип}},$ мл	$c_{\text{гип}},$ М	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{H}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{H}^+}^0 + c_x$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k,$ $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}$ $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$
300	0	19,7	0,01							
	15	17,9								
	25	16,7								
	35	14,8								
	55	12,4								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/14.

1. Виходячи з яких положень кінетики визначають швидкість складної хімічної реакції?
2. В чому полягає основний закон кінетики для простих реакцій (закон Гульдберга-Вааге)?
3. Як у цій роботі визначається концентрація  $I_2$ , який не прореагував?

### ВАРІАНТ 15

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{\text{сер}}, (\text{хв})^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T,$ К	$\tau,$ хв	$V_{\text{гип}},$ мл	$c_{\text{гип}},$ М	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{H}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{H}^+}^0 + c_x$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k,$ $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}$ $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$
303	0	21,7	0,01							
	15	18,9								
	25	17,7								
	35	15,8								
	55	14,4								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/15.

1. На підставі аналізу кривої розподілу Максвелла-Больцмана дати якісне пояснення впливу температури та каталізатора на константу швидкості хімічної реакції.
2. Дайте кінетичну характеристику реакції йодування ацетону.
3. Як у цій роботі визначають кількість ацетону, що підлягає йодуванню?

### ВАРІАНТ 16

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ац}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^+}^0 + c_x$	$c_{ац}^0 - c_x$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
306	0	21,7	0,01							
	15	18,2								
	25	16,3								
	35	15								
	55	11,5								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/16.

1. Дайте визначення поняттям «прості» й «складні реакції». Які типи складних реакцій відомі?
2. Чому досліджувана реакція є автокаталітичною?
3. Сформулюйте основний постулат хімічної кінетики. Напишіть кінетичні рівняння реакції другого для випадку різних концентрацій реагуючих речовин.

### ВАРІАНТ 17

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ац}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^+}^0 + c_x$	$c_{ац}^0 - c_x$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
294	0	19,3	0,01							
	15	18,2								
	30	16,4								
	55	15								
	70	13,9								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/17.

1. Що називається порядком хімічної реакції? Який порядок досліджуваної реакції, і як це перевіряється результатами експерименту?
2. Чи можливий відбір паралельних проб у кінетичному експерименті з однієї й тієї ж реакційної суміші?
3. Для чого відібрану для титрування пробу вливають у розчин  $\text{NaHCO}_3$ ?

### ВАРІАНТ 18

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{\text{сер}}$ ,  $(\text{хв})^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{\text{гип}}$ , мл	$c_{\text{гип}}$ , М	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{H}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{H}^+}^0 + c_x$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k$ , $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}$ $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$
311	0	19,5	0,01							
	10	16,4								
	20	13,1								
	30	10,3								
	45	6,9								
299										$2,2 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/18.

1. Чи залежить константа швидкості реакції першого, другого й третього порядків від концентрації реагуючих речовин, від об'єму системи, від часу, від температури?
2. Що називається періодом напіврозпаду, і як він залежить від початкової концентрації реагуючих речовин для реакцій першого, другого й третього порядків?
3. Чи залежить константа швидкості реакції від енергії активації реакції, якщо так, то яким чином і чому?

### ВАРІАНТ 19

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{\text{сер}}$ ,  $(\text{хв})^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T, K$	$\tau, \text{хв}$	$V_{\text{гін}}, \text{мл}$	$c_{\text{гін}}, \text{М}$	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{H}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{H}^+}^0 + c_x$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k, (\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}, (\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$
301	0	18,7	0,01							
	10	17,4								
	20	15,8								
	30	14,3								
	45	11,9								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/19.

1. Чому досліджувана реакція в даній роботі належить до числа складних реакцій? Відповідь обґрунтуйте.
2. Що таке енергія активації? Які фактори на неї впливають?
3. Виходячи з яких положень визначають швидкість складної хімічної реакції?

### ВАРІАНТ 20

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{\text{сер}}, (\text{хв})^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T, K$	$\tau, \text{хв}$	$V_{\text{гін}}, \text{мл}$	$c_{\text{гін}}, \text{М}$	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{H}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{H}^+}^0 + c_x$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k, (\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}, (\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$
292	0	19,6	0,01							
	10	19								
	20	18,3								
	30	17,6								
	45	16,5								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/20.

1. Які методи визначення порядку реакції вам відомі і на чому вони базуються?
2. Напишіть кінетичне рівняння досліджуваної реакції. Від концентрації яких речовин залежить швидкість реакції?
3. У чому полягає принцип незалежності елементарних стадій складних реакцій?

### ВАРІАНТ 21

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ац}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^++c_x}^0$	$c_{ац-c_x}^0$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
296	0	21,6	0,01							
	15	20,2								
	35	18,3								
	55	17								
	75	14,6								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/21.

1. Опишіть методику приготування реакційної суміші і вкажіть, як визначаються початкові концентрації реагентів.
2. Що таке енергія активації хімічної реакції, від чого вона залежить?
3. У чому полягає фізичний смисл сталої рівняння Арреніуса?

### ВАРІАНТ 22

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ац}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^++c_x}^0$	$c_{ац-c_x}^0$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
309	0	18,6	0,01							
	10	15,8								
	25	11,7								
	40	8,3								
	55	6,4								
299										$2,2 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/22.

2. Що таке стеричний фактор? Чим обумовлюється його виникнення?
3. На підставі яких даних розраховується енергія активації хімічних реакцій аналітично й графічно?

3. Напишіть рівняння реакції йодування ацетону в кислому середовищі і вкажіть кінетичні особливості цієї реакції.

### ВАРІАНТ 23

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ац}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^++}^0 - c_x$	$c_{ац}^0 - c_x$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
302	0	18,6	0,01							
	10	17,1								
	25	15,5								
	40	11,7								
	55	10,4								
313									$6,7 \cdot 10^{-3}$	

### Контрольні запитання до роботи 19/23.

1. Чому досліджувану реакцію відносять до складних реакцій?
2. Які процеси відносять до автокатолітичних, і чому дана реакція є автокатолітичною?
3. Як впливає ентропійний множник на швидкість хімічного процесу?

### ВАРІАНТ 24

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ац}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^++}^0 - c_x$	$c_{ац}^0 - c_x$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
308	0	20,8	0,01							
	10	19,1								
	20	15,5								
	30	11,7								
	45	10,4								
299									$2,2 \cdot 10^{-3}$	

### Контрольні запитання до роботи 19/34.

1. З якою метою константу швидкості визначають при двох температурах? Як обчислюють енергію активації?
2. Яку роль в досліджуваній реакції грає HCl? Чи впливає її концентрація на константу швидкості?
3. Напишіть кінетичне рівняння реакції йодування ацетону і перерахуйте фактори, які впливають на швидкість цієї реакції.

### ВАРІАНТ 25

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ац}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^+}^0 + c_x$	$c_{ац}^0 - c_x$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
299	0	19,8	0,01							
	15	18,5								
	20	16,5								
	35	15,9								
	55	14								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/25.

1. Чому при проведенні даної роботи необхідно термостатування суміші?
2. Сформулюйте закон діючих мас і запишіть його для реакцій третього порядку.
3. Як в даній роботі визначається початкова концентрація йоду?

### ВАРІАНТ 26

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{\text{гип}}$ , мл	$c_{\text{гип}}$ , М	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{H}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{H}^+ + c_x}^0$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k$ , $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}$ $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$
305	0	19,8	0,01							
	10	18								
	20	15,8								
	35	13,2								
	55	9								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/26.

1. Чому проби для титрування відбирають через різні інтервали часу в залежності від температури проведення реакції?
2. Які реакції називаються псевдомолекулярними?
3. Як залежить константа швидкості реакції від температури?

### ВАРІАНТ 27

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{\text{сер}}$ ,  $(\text{хв})^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{\text{гип}}$ , мл	$c_{\text{гип}}$ , М	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{H}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{H}^+ + c_x}^0$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k$ , $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}$ $(\text{хв} \cdot \text{М})^{-1}$
295	0	19,3	0,01							
	20	18,1								
	40	16,1								
	60	14,2								
	80	13,1								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/27.

1. Чому проба, відібрана для титрування, виливається в розчин бікарбонату натрію?
2. Проаналізуйте інтегральну форму кінетичних рівнянь першого і другого порядків. За яких умов концентрація продукту змінюється з часом лінійно?
3. Як впливає присутність каталізатора на швидкість зворотної реакції?

### ВАРІАНТ 28

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{\text{сер}}$ ,  $(\text{хв})^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{\text{гип}}$ , мл	$c_{\text{гип}}$ , М	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{H}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{H}^+}^0 + c_x$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k$ , $(\text{хв}\cdot\text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}$ $(\text{хв}\cdot\text{М})^{-1}$
292	0	19,6	0,01							
	20	18,3								
	35	17,3								
	50	16,9								
	65	14,8								
313										$6,7\cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/28.

1. Як в даній роботі визначають концентрації реагуючих речовин в різні моменти?
2. Які методи визначення порядку реакцій вам відомі і на чому вони засновані?
3. Як розрахувати константу швидкості прямої реакції, якщо відома константа швидкості зворотної реакції? Чи існує зв'язок між константами прямої і зворотної реакції і максимальної роботою цього процесу?

### ВАРІАНТ 29

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{\text{сер}}$ ,  $(\text{хв})^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{\text{гип}}$ , мл	$c_{\text{гип}}$ , М	$c_{\text{ац}}^0$	$c_{\text{H}^+}^0$	$c_x$	$c_{\text{H}^+}^0 + c_x$	$c_{\text{ац}}^0 - c_x$	$k$ , $(\text{хв}\cdot\text{М})^{-1}$	$k_{\text{сер}}$ $(\text{хв}\cdot\text{М})^{-1}$
299	0	19,8	0,01							
	10	18,5								
	25	16,5								
	40	15,9								
	60	13,2								
313										$6,7\cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/29.

1. Який індикатор використовують при титруванні, і як здійснюють титрування?
2. У чому перевага фізичних методів дослідження кінетики реакцій в порівнянні з хімічним методом?
3. Чи залежить константа швидкості реакції від концентрації, від об'єму, від часу, від температури?

### ВАРІАНТ 30

Використовуючи експериментальні дані, визначити:

1. Константу швидкості реакції  $k_{сер}$ ,  $(хв)^{-1}$  при заданій температурі;
2. Енергію активації  $E$ , кДж/моль даної реакції.

$T$ , К	$\tau$ , хв	$V_{гип}$ , мл	$c_{гип}$ , М	$c_{ац}^0$	$c_{H^+}^0$	$c_x$	$c_{H^+}^0 + c_x$	$c_{ац}^0 - c_x$	$k$ , $(хв \cdot М)^{-1}$	$k_{сер}$ $(хв \cdot М)^{-1}$
286	0	18,2	0,01							
	15	17,7								
	35	16,7								
	55	15,7								
	75	15,2								
313										$6,7 \cdot 10^{-3}$

### Контрольні запитання до роботи 19/30.

1. Який фізичний смисл константи швидкості і яка її розмірність?
2. Чим пояснюється прискорення перебігу хімічних реакцій в присутності каталізатора?
3. Яку функцію у досліджуваній реакції відіграє HCl?



## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 20

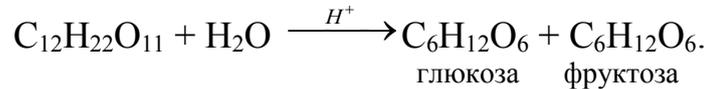
### ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ ІНВЕРСІЇ ТРОСТИННОГО ЦУКРУ

*Мета роботи:* визначити константу швидкості інверсії сахарози і вплив каталізатора (іонів водню) на константу швидкості.

#### *Теоретичні відомості*

Інверсія сахарози вибрана як об'єкт дослідження, оскільки дана реакція має ряд особливостей і може бути прикладом застосування фізичних методів дослідження для вивчення хімічних перетворювань.

Інверсія сахарози являє собою гідролітичне розщеплення сахарози  $C_{12}H_{22}O_{11}$  на глюкозу та фруктозу:



Ця реакція практично необоротна і за своїм механізмом є бімолекулярною, але через значний надлишок води (концентрація води в ході реакції практично не змінюється) вона перебігає як реакція першого порядку, тому її кінетичне рівняння може бути записано у вигляді:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc. \quad (20.1)$$

Після інтегрування цього рівняння одержимо:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c_0 - c_\tau}, \quad (20.2)$$

де  $\tau$  – час від початку реакції до даного виміру;  $c_0$  – концентрація сахарози у вихідному розчині;  $c_\tau$  – концентрація сахарози, що прореагувала за час  $\tau$ .

У нейтральному середовищі швидкість інверсії сахарози дуже мала, але присутність іонів водню як каталізатора прискорює реакцію і робить її доступною для спостереження, причому швидкість реакції пропорційна концентрації іонів водню у розчині.

Оптично активне середовище повертає площину поляризації пропорційно концентрації оптично активної речовини, на чому

заснований поляриметричний метод вимірювання концентрації таких речовин у розчинах (рис. 7). Коефіцієнт пропорційності, що зв'язує поворот площини поляризації з довжиною променя та концентрацією речовини, називається питомим обертянням даної речовини, (кут обертяння, виражений у градусах, у прошарку товщиною 1 дм, що містить 1 кг речовини в 0,001 м<sup>3</sup> розчину при 20<sup>0</sup> С, виміряний на довжині хвилі жовтої лінії спектра парів натрію). І сахароза, і продукти її гідролізу є оптично активними речовинами, тобто вони спроможні змінювати положення площини поляризації поляризованого світла, що проходить крізь них, тому поляриметрия може бути застосована при визначенні концентрації розчину цукру. Тростинний цукор повертає площину поляризації праворуч  $[\alpha]= +66,55^{\circ}$ , а суміш продуктів інверсії ліворуч, оскільки глюкоза повертає площину поляризації праворуч  $[\alpha]= +52,5^{\circ}$ , а фруктоза – ліворуч  $[\alpha]= - 91,9^{\circ}$ . Тому при перебігу реакції кут обертяння площини поляризації зменшується. Закінченню реакції відповідає від'ємне значення кута обертяння, яке не змінюється з часом.

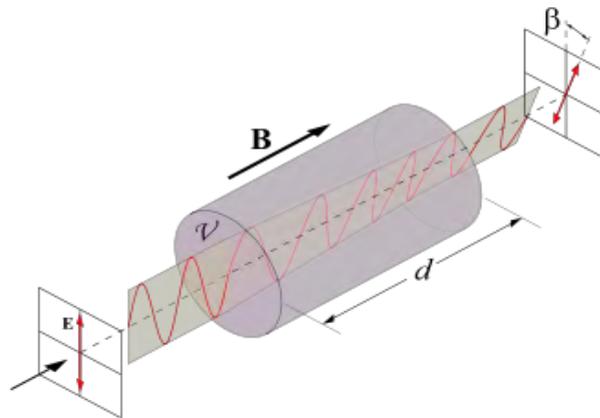


Рисунок 7 – Зміна кута площини поляризації при гідролізі розчину сахарози

Припустимо, що на момент часу  $\tau$  залишилось непроінвертованою частка сахарози  $y$ , тоді кут обертяння цієї кількості сахарози дорівнює  $\alpha_0 y$ , де  $\alpha_0$  – кут обертяння вихідної кількості сахарози. На той же момент частка продуктів інверсії складе  $(1-y)$ . В кінці реакції кут обертяння цих продуктів дорівнював би  $\alpha_{\infty}$ , отже, на момент  $\tau$  він дорівнює  $\alpha_{\infty}(1-y)$ . В силу адитивності кут обертяння реакційної суміші на момент  $\tau$ :

$$\alpha_{\tau} = \alpha_0 y + \alpha_{\infty} \cdot (1 - y), \text{ звідки } y = \frac{\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty}}{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}. \quad (20.3)$$

Підставляючи в рівняння (20.2) величину  $y$  з (20.3), одержуємо:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{y c_0}; \quad k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty}} \quad (20.4)$$

Кут обертання площини поляризації визначають за допомогою поляриметра, основними частинами якого є поляризатор і аналізатор (рис. 8).

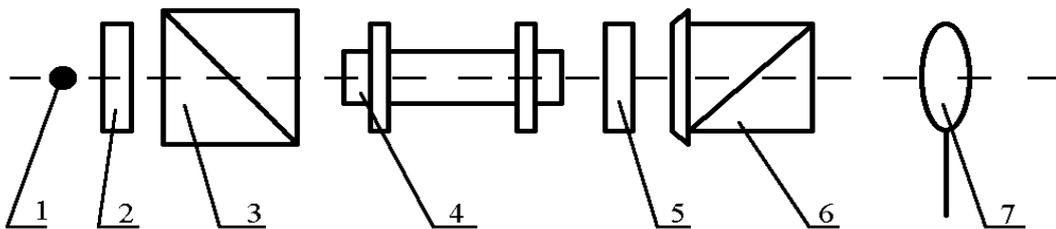


Рисунок 8 – Схема поляриметра:

1 – джерело світла; 2 – світлофільтр; 3 – поляризатор (призма Ніколя); 4 – трубка поляриметрична; 5 – відліковий пристрій; 6 – аналізатор (призма Ніколя); 7 – окуляр

Світло від джерела 1 проходить крізь світлофільтр 2 і поляризатор 3. Поляризований промінь проходить крізь поляриметричну трубку 4 з розчином, що досліджується, і потрапляє в аналізатор 6, пов'язаний з відліковим пристроєм 5, а потім – в окуляр 7. Обертанням аналізатора можливо досягнути положення, при якому призми Ніколя будуть перехрещеними, а світло, що проходить, погаситься. Якщо між поляризатором і аналізатором розташований оптично активний зразок, то для гасіння світла необхідно додатково повернути аналізатор на деякий кут, який відлічується відліковим пристроєм.

У напівтіньовому поляриметрі положення площини поляризації світла визначається по встановленню рівної слабкої освітленості всього поля зору (установка на полутінь). В інших положеннях аналізатора поле зору в окулярі різко розділено на дві частини за освітленістю або все поле зору освітлено яскраво. Якщо напівтіньове положення знайдено правильно (рис. 9), то найменший поворот

аналізатора праворуч або ліворуч порушує рівномірність освітленості до різкого контрасту в освітленості обох половин поля зору.

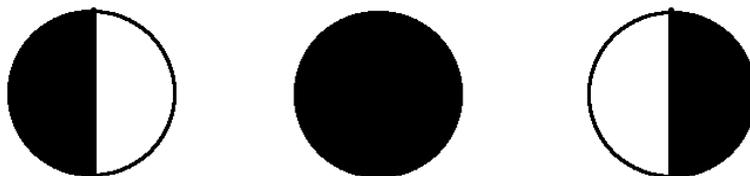


Рисунок 9 – Поле зору в окулярі напівтіньового поляриметра

Зразок відліку кута наведено на рис. 10.

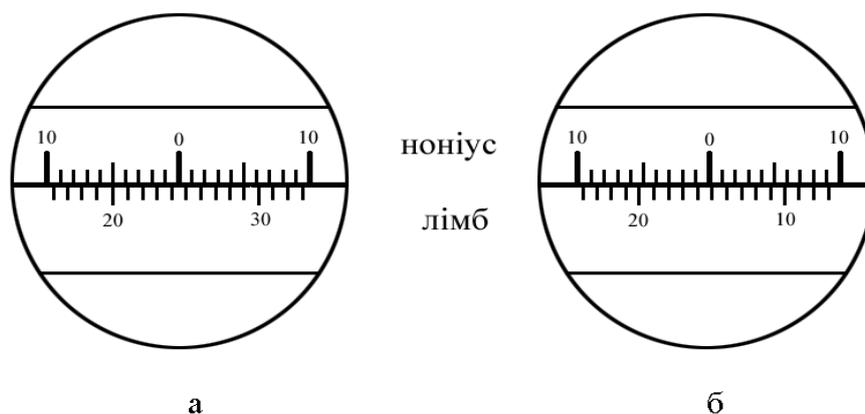


Рисунок 10 – Відлік по шкалі поляриметра: а)  $\alpha = 24,5^{\circ}$ ; б)  $\alpha = -15,2^{\circ}$

### ***Порядок виконання роботи***

У дві плоскодонні колби заливають відповідно рівні об'єми (20 – 25 мл) розчинів кислоти і сахарози заданої концентрації. Потім виливають кислоту у розчин сахарози. Момент зливу кислоти з сахарозою відмічають по годиннику як момент початку реакції. Суміш ретельно перемішують і вливають у промиту поляриметричну трубку, яку заздалегідь обполіскують невеликою кількістю досліджуваного розчину. При наповненні трубки слід стежити за тим, щоб до неї не потрапило повітря. Для цього трубку наповнюють по вінця, щоб рідина утворила випуклий меніск, після чого обережно збоку насувають накривне скло та нагвинчують притискне кільце. Наповнену трубку обтирають зовні, звертаючи особливу увагу на чистоту, сухість і прозорість кожного скла, що закриває кінці трубки. Підготовлену трубку вміщують у поляриметр і проводять відлік

величини кута. Кут виміряють три рази, повертаючи кожний раз після виміру ручку аналізатора ліворуч або праворуч, після третього виміру записують середнє значення кута і момент відліку за годинником. Наступні виміри проводять через певні, частіше всього рівні інтервали часу.

Для визначення кута, який відповідає закінченню реакції, розчин, що залишився у колбі, з'єднують з оборотним холодильником і вміщують у водяну баню з  $t = 60\text{--}65^{\circ}\text{C}$  (але не вище для запобігання осмолення сахарози), де його тримають протягом 1 часу, далі розчин охолоджують до кімнатної температури.

Після всіх вимірів робочий розчин виливають з поляриметричної трубки, обполіскують її дистильованою водою і сумішшю кімнатної температури, що нагрівалася на водяній бані, заповнюють трубку і вимірюють кінцевий кут обертання  $\alpha_{\infty}$ , який повинен мати від'ємне значення.

Всі одержані результати записують у табл. 6.

Таблиця 6.

Конц. сахарози	Конц. кислоти	№ виміру	Час від початку реакції	Кут обертання $\alpha_{\text{сер}}$	$\lg(\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty})$	$k$ швидкості інверсії
		1	$\infty$			
		2				
		3				
		4				
		5				
		6				
		7				

Значення  $\ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$  знаходять екстраполяцією. Для цього записують формулу (20.4) у вигляді прямої:

$$\ln(\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty}) = k \cdot \tau + \ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty}). \quad (20.5)$$

та будують графік у координатах  $\ln(\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty}) - \tau$  (рис. 11).

Одержану пряму екстраполюють до  $\tau = 0$  і визначають як  $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$  (рис. 11). За даними табл. 6 розраховують значення константи швидкості реакції для кожного виміру (20.4).

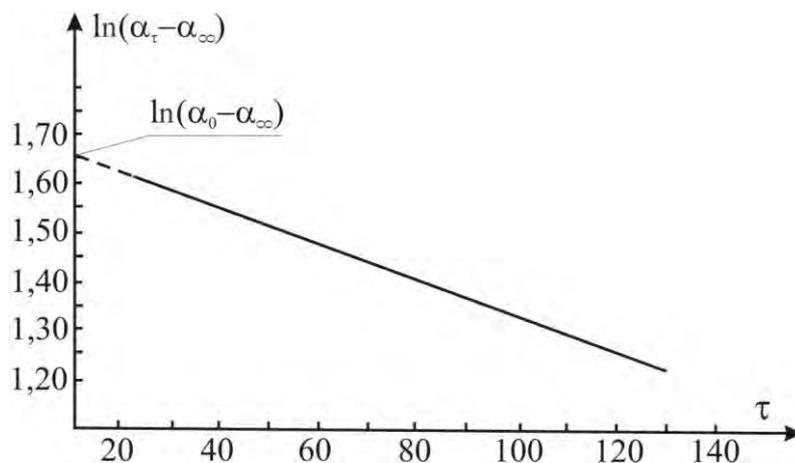


Рисунок 11 – Визначення величини  $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$

Порівнюючи значення константи швидкості, одержані для різних вихідних концентрацій кислоти, для чого беруть дані, одержані іншими студентами в групі, роблять висновок про вплив концентрації каталізатора на константу швидкості. Після закінчення роботи поляриметричну трубку промивають водою, оскільки кислота руйнує металеву оправу.

Розрахувати  $E_A$  реакції, використовуючи значення середньої  $k$  при  $T = 298\text{K}$ , та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ) за рівнянням Арреніуса:

$$E_A = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{\Delta T} = \frac{\ln \frac{7,34 \cdot 10^{-2}}{k_1} \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 313}{15}$$

*Приклад виконання лабораторної роботи №20  
за даними варіанта №5.*

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати  $k$  швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.

3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T=298\text{K}$  та відому  $k_{313}=7,34 \cdot 10^{-2}$ .

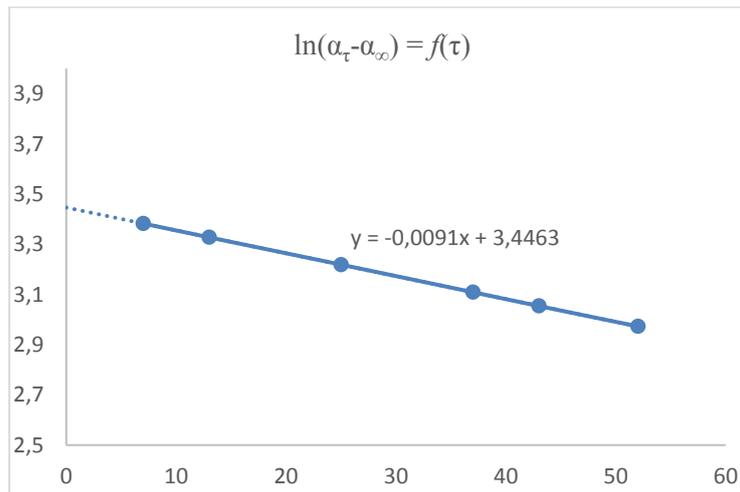
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії $[\text{хв}^{-1}]$
1	7	23,95	$23,95+5,5=29,45$	1,4691	0,009073
2	13	22,37	$22,37+5,5=27,87$	1,4451	0,009123
3	25	19,50	$19,50+5,5=25,0$	1,3979	0,009086
4	37	16,90	$16,90+5,5=22,4$	1,3502	0,009104
5	43	15,70	$15,70+5,5=21,20$	1,3263	0,009113
6	52	14,05	$14,05+5,5=19,55$	1,2911	0,009092
7	$\alpha_\infty = -5,5$				

На підставі отриманих в таблиці експериментальних даних будемо графік залежності  $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(\tau)$ , по крайніх точках знаходимо тангенс кута нахилу отриманої прямої, який чисельно дорівнює  $k$  швидкості інверсії сахарози,

$$k = -\text{tg}\alpha = -\frac{\Delta \ln(\alpha_t - \alpha_\infty)}{\Delta \tau} = \frac{2,3(1,4691 - 1,2911)}{(52 - 7)} = 0,0091$$

а по відрізку, що відсікається на осі ординат  $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ , визначаємо  $\alpha_0$ .



$$\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) = 3,4463; \text{ тоді } (\alpha_0 - \alpha_\infty) = e^{3,4463} = 32,02,$$

$$\alpha_0 = 32,02 + 5,5 = 37,52^\circ.$$

$$k = \frac{1}{\tau} [\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \ln(\alpha_t - \alpha_\infty)]; k_{\text{сер}} = 0,009098$$

Визначимо енергію активації даної реакції за рівнянням Арреніуса:

$$E_A = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{\Delta T} = \frac{\ln \frac{7,34 \cdot 10^{-2}}{0,91 \cdot 10^{-2}} \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 313}{15} = 107928,7 \text{ Дж}$$

*Розберемо декілька прикладів розв'язання типових задач.*

**Приклад 1.** Для вивчення реакції інверсії цукру змішали рівні об'єми розчину цукру і 1М НСІ. Визначити кількість цукру, який вступив в реакцію (в мас. %), і кут обертання через 2 години після початку реакції, якщо:

$\tau$ , хв	50	150	$\infty$
$\alpha$ , град	26,7	12,9	-11,7

*Розв'язання.* Реакція інверсії цукру в присутності великого надлишку води підпорядковується кінетичному рівнянню I порядку,

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}, \text{ оскільки константи швидкості не залежать від}$$

концентрації сахарози, то маємо:

$$\frac{1}{50} \ln \frac{\alpha_0 + 11,7}{25,7 + 11,7} = \frac{1}{150} \ln \frac{\alpha_0 + 11,7}{12,9 + 11,7}, \text{ після деяких перетворень,}$$

отримаємо:

$$3 \ln \frac{\alpha_0 + 11,7}{37,4} = \ln \frac{\alpha_0 + 11,7}{24,6} = \ln \left( \frac{\alpha_0 + 11,7}{37,4} \right)^3, \text{ якщо рівні}$$

логарифми, то рівні і вирази, що стоять під логарифмом, таким чином:

$$\frac{\alpha_0 + 11,7}{24,6} = \left( \frac{\alpha_0 + 11,7}{37,4} \right)^3; (\alpha_0 + 11,7)^2 = \frac{(37,4)^3}{24,6} = 2126,57; (\alpha_0 + 11,7) = \sqrt{2126,57} = 46,1;$$

звідки  $\alpha_0 = 46,1 - 11,7 = 33,4$ , тоді  $(\alpha_0 - \alpha_\infty) = 33,4 + 11,7 = 45,1$ .

Розрахуємо  $k$  швидкості інверсії сахарози, наприклад для

$$\tau = 150 \text{ хв, за рівнянням: } k = \frac{1}{150} \ln \frac{45,1}{24,6} = 4 \cdot 10^{-3}.$$

Тоді частка цукру, який не вступив в реакцію ( $y$ ) при  $\tau = 120$  хвилин визначають за рівнянням:  $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{yc_0} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{y}$ ;

$$k \cdot \tau = \ln \frac{1}{y} = -\ln y; y = e^{-k \cdot \tau} = e^{-4 \cdot 10^{-3} \cdot 120} = e^{-0,46} = 0,62, \text{ тобто частка}$$

цукру, що не вступив в реакцію  $y = 0,62$ , тоді доля сахарози, яка прореагувала:  $1 - 0,62 = 0,38$ , таким чином через 2 години прореагує 38% цукру.

Визначимо кут обертання, через  $\tau = 120$  хв за рівнянням  $\alpha_\tau = \alpha_0 y + \alpha_\infty \cdot (1 - y) = 33,4 \cdot 0,62 + (-11,7) \cdot 0,38 = 20,71 - 4,45 = 16,26$ .

**Приклад 2.** Початковий і кінцевий кут обертання площини поляризації 20% розчину цукру при  $t = 25$  °C дорівнює  $\alpha_0 = + 24,09^\circ$  і  $\alpha_\infty = - 10,74^\circ$ , відповідно. Константа інверсії  $k = 8,25 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ . Знайти відсоток інвертованого цукру і кут обертання через 30 хвилин (1800 секунд) після початку реакції.

*Розв'язання.* Реакція інверсії цукру в присутності великого надлишку води підпорядковується кінетичному рівнянню I порядку,

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}, \text{ тоді } k \cdot \tau = \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}, \text{ звідки}$$

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty} = e^{k \cdot \tau} = e^{8,25 \cdot 10^{-5} \cdot 1800} = e^{0,1485} = 1,16.$$

Визначемо

$$(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{1,16} = \frac{24,09 - (-10,74)}{1,16} = \frac{34,83}{1,16} = 30,0;$$

тоді

$$\alpha_\tau = 30,0 + \alpha_\infty = 30,0 - 10,74 = 19,26.$$

Таким чином, кут обертання за 30 хвилин перебігу реакції складе  $19,26^\circ$ .

Визначимо відсоток проінвертованого цукру

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{100}{100-y}; \quad k \cdot \tau = 8,25 \cdot 10^{-5} \cdot 30 \cdot 60 = 0,1485;$$

тоді

$$e^{0,1485} = 1,16; \quad \frac{100}{100-y} = 1,16, \quad y = 16/1,15 = 13,6\%$$

Тобто, через 30 хвилин проінвертує 13,6% цукру.

**Приклад 3.** Константа швидкості реакції інверсії цукру  $k = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ . Визначити період напіврозпаду  $\tau_{1/2}$  і час  $\tau$  (хв.), за який прореагує 70% цукру.

*Розв'язання.* Реакція інверсії цукру в присутності великого надлишку води підпорядковується кінетичному рівнянню I порядку, період напіврозпаду  $\tau_{1/2}$  зв'язаний з константою швидкості для реакцій першого порядку обернено пропорційною залежністю, тоді

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{5,3 \cdot 10^{-5}} = 13075,5 \text{ c.}$$

Кінетичне рівняння реакції I порядку:  $k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$ , де  $C$  – концентрація вихідної речовини, яка *залишилась* на момент  $\tau$ . Якщо прореагувало 70% цукру, тоді залишилось 30%, що дорівнює  $0,3C_0$ , тоді кінетичне рівняння виглядатиме:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{0,3C_0} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{0,3},$$

звідки час, за який реагує 70%

$$\tau = \frac{\ln 3,33}{5,3 \cdot 10^{-5}} = 22715 \text{ c} = 378 \text{ хв},$$

**Приклад 4.** Константа швидкості інверсії цукру змінюється за  $T$ :

$t, ^\circ \text{C}$	20	40	50
$k \cdot 10^4, \text{ хв}^{-1}$	2,76	10,98	22,62

Обчислити температурний коефіцієнт  $\gamma$  інверсії цукру для кожного температурного інтервалу, середній  $\gamma$  в межах  $20 \div 50 \text{ } ^\circ \text{C}$  і енергію активації.

*Розв'язання.* За визначенням температурний коефіцієнт Вант-Гоффа

$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4$  показує, у скільки разів зростає константа швидкості

хімічної реакції при підвищенні температури на  $10^\circ\text{C}$ . Визначимо  $\gamma$  для першого інтервалу  $T$  за формулою

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} = \gamma^{\frac{40-20}{10}} = \gamma^2 = \frac{10,98}{2,76} = 3,98 = 1,995 \approx 2,$$

а для другого інтервалу

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{50-40}{10}} = \gamma = \frac{22,62}{10,98} = 2,06.,$$

тоді  $\gamma_{\text{сер}} = (2+2,06)/2 = 2,03$ .

Для визначення енергії активації скористаємось рівнянням Арреніуса:

$$E_A = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{\Delta T} = \frac{\ln \frac{22,62}{2,76} \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot 323}{30} = 55172,5 \text{кДж}.$$

**Приклад 5.** При  $t = 20^\circ\text{C}$  константа швидкості інверсії тростинного цукру  $k = 4 \cdot 10^{-3} \text{хв}^{-1}$ . Визначити відсотковий вміст цукру в реакційній суміші через 2,5 години від початку реакції. Який буде кут обертання  $\alpha_\tau$  на цей момент часу?

*Розв'язання.* Кінетичне рівняння реакції першого порядку:

$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$ , де  $C$  – концентрація вихідної речовини, яка *залишилась*

на момент  $\tau$ . Позначимо відсотковий вміст цукру, який залишився на вказаний моменті часу через  $y$ , тоді  $C = yC_0$ , а кінетичне рівняння виглядатиме:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{yc_0} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{y};$$

тоді

$$k \cdot \tau = \ln \frac{1}{y} = -\ln y,$$

звідки

$$y = e^{-k\tau} = e^{-4 \cdot 10^{-3} \cdot 150} = e^{-0,6} = 0,549 \approx 0,55 = 55\%$$

Оскільки для розчинів активних речовин кут  $\phi$  обертання площини поляризації пропорційний його концентрації, то через 120 хвилин кут обертання буде дорівнювати  $0,55\alpha_0$ , тобто складе 55% від початкового кута  $\alpha_0$ .

**Приклад 6.** При зміні початкової концентрації з 2 до 4 моль/дм<sup>3</sup> період напіврозпаду  $\tau_{1/2}$  реакції зменшується з 2 годин до 30 хвилин. Знайти константу швидкості.

*Розв'язання.* Оскільки період напіврозпаду залежить від концентрації, ясно, що це реакція не I порядку, оскільки для неї  $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$  постійний.

Для реакції II порядку відношення  $\tau_{1/2}$  обернено пропорційне відношенню концентрацій  $\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_0}$ , а для III порядку  $\tau_{1/2} = \frac{3}{2k_3 C_0^2}$  обернено пропорційне відношенню квадратів концентрацій. В завданні при збільшенні початкової концентрації в 2 рази, період напіврозпаду зменшився у 4 рази, тобто реакція має II порядок, тоді

$$k_3 = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot C_0} = \frac{1}{2 \cdot 90} = \frac{1}{1 \cdot 180} = 5,56 \cdot 10^{-3}.$$

**Приклад 7.** Речовина A змішана з B і C в рівних концентраціях ( $c_0 = 1$  моль/дм<sup>3</sup>). Через 200 секунд залишилось 50% A. Скільки речовини A залишиться через 400 секунд, якщо реакція має перший, другий порядок?

*Розв'язання.* Якщо через 200 с залишилось 50% A, тоді  $\tau_{1/2} = 200$  с.

Для реакції I порядку  $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$ , тоді

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{200} = 0,00346 = 3,46 \cdot 10^{-3}.$$

Позначимо початкову концентрацію за 100%, тоді за кінетичним рівнянням I порядку:  $k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$ ;  $k_1 \cdot \tau = \ln \frac{100}{C}$ , звідки

$$C = C_0 e^{-k_1 \tau} = 100 \cdot e^{-3,46 \cdot 10^{-3} \cdot 400} = 100 \cdot e^{-1,384} = 25\% ,$$

Тобто через 400 с залишиться 25% речовини А.

Для реакції II порядку  $\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_0}$ , тоді

$$k_2 = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot C_0} = \frac{1}{200 \cdot 1} = 0,005 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$$

За кінетичним рівнянням II порядку  $\frac{1}{C} = k_2 \tau + \frac{1}{C_0} = 0,005 \cdot 400 + 1 = 3$ , звідки  $1/C = 0,333$ , або 33,3%, тобто через 400 с залишиться 33,3% речовини А.

**Приклад 8.** Обчислити константу швидкості інверсії тростинного цукру при  $t = 40^\circ\text{C}$  в присутності 0,002 М розчину НСІ, якщо зміна кута обертання площини поляризації розчину цукру наступна:

$\tau$ , хв	40	150	$\infty$
$\alpha_\tau$ , град	21,16	18,27	-5,37

Знайти кількість цукру, що прореагувала за 4 години після початку реакції.

*Розв'язання.* Спочатку визначимо константу швидкості  $k$  реакції за  $\text{tg}$  кута нахилу прямої в координатах  $\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$  від  $\tau$ :

$$k = \frac{\Delta \ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty)}{\Delta \tau} = \frac{\ln(21,16 + 5,37) - \ln(18,27 + 5,37)}{150 - 40} = \frac{\ln \frac{26,53}{23,64}}{110} = \frac{0,115}{110} = 1,05 \cdot 10^{-3},$$

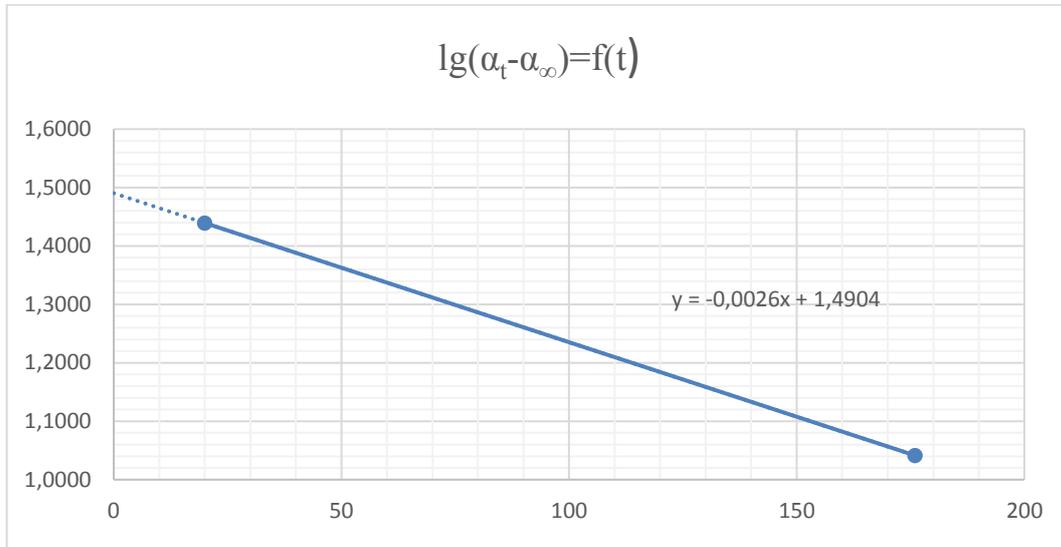
Визначимо кількість цукру, яка прореагувала на момент  $\tau = 4$  год = 240 хв:

$$k \cdot \tau = \ln \frac{100}{100 - x}; 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot 240 = 0,252; \frac{100}{100 - x} = e^{0,252} = 1,29; x = 22,5\%$$

**Приклад 9.** Зміна кута обертання площини поляризації розчину бурякового цукру при  $t = 25^\circ\text{C}$  в присутності 0,5 Н розчину НСІ і надлишку води наступна:

$\tau$ , хв	20	176	$\infty$
$\alpha$ , град	22,0	5,5	-8,4

Визначити  $k$  швидкості і скільки цукру (мас. %) проінвертує протягом 250 хв.



$t, \text{XB}$	20	176
$\alpha_t$	22	5,5
$\lg(\alpha_t - \alpha_{\infty})$	1,4393	1,0414
$k$	5,87E-03	5,87E-03
$\alpha_{\infty} =$	-8,4	

$$k = \frac{2,3}{\tau} [\lg(\alpha_0 - \alpha_{\infty}) - \lg(\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty})] \lg(a_0 - a_{\infty}) = 1,4904; a_0 = 22,53^{\circ}$$

$$k = \frac{2,3}{\tau} [\lg(\alpha_0 - \alpha_{\infty}) - \lg(\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty})]$$

$$\lg(\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty}) = \lg(\alpha_0 - \alpha_{\infty}) - \frac{k\tau}{2,3} = 1,4904 - \frac{5,87 \cdot 10^{-3} \cdot 250}{2,3} = 0,8523$$

$$\alpha_{\tau} = -8,4 + 10^{0,8523} = -1,2829$$

$$W_{\text{цукру}} = 1 - \frac{\alpha_0 - \alpha_{\tau}}{\alpha_{\infty} - \alpha_0} = 1 - \frac{22,53 + 1,2829}{8,4 + 22,53} = 0,2301 = 23,01\%$$

## Контрольні запитання

1. Написати кінетичне рівняння реакції інверсії сахарози і дати кінетичну характеристику цієї реакції (молекулярність, порядок, гомогенна або гетерогенна, каталітична або некаталітична реакція). Поясніть причину розбіжності молекулярності і порядку.

2. Від концентрації яких речовин залежить швидкість інверсії сахарози? Поясніть, чому концентрація води не впливає на швидкість реакції.

3. Від яких факторів залежить константа швидкості інверсії сахарози? Чи впливає концентрація речовин, що беруть участь у реакції (сахарози, води, соляної кислоти), на величину константи швидкості? В чому роль соляної кислоти в цій реакції?

4. Записати вираз для константи швидкості інверсії сахарози. Які дані необхідно мати для розрахунку цієї величини?

5. Як можна експериментально визначити кількість проінвертованої сахарози? Якою властивістю речовин, що реагують, при цьому користуються? Принцип роботи поляриметра.

6. Записати вираз для константи швидкості інверсії сахарози через кути обертання площини поляризації поляризованого світла. Поясніть сенс і знак кожного кута, що використовується в цьому виразі.

7. Чи можна експериментально виміряти дійсний початковий кут обертання в реакції інверсії сахарози і як його визначають?

8. Як у лабораторній роботі досягають закінчення реакції? Як визначають значення кута повертання, коли реакція пройшла до кінця?



## БАГАТОВАРІАНТНІ ЗАВДАННЯ ДО ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ 20

### ВАРІАНТ 1

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	5	24,50		
2	17	21,40		
3	29	18,60		
4	42	15,90		
5	59	13,20		
6	62	12,35		
7	$\alpha_\infty = -5,5$			

### Контрольні завдання до роботи 20/01

1. Що розуміють під термінами «швидкість хімічної реакції» і «швидкість хімічної реакції за даною речовиною»?
2. Вказати розмірності констант швидкостей реакцій нульового, першого, другого і третього порядків. Як порівнювати константи швидкості реакцій різних порядків?
3. Визначити енергію активації  $E_{\text{акт}}$  і передекспоненційний множник  $B$  реакції гідролізу розведеного розчину цукру



якщо при  $T_1 = 294\text{K}$  константа швидкості становить  $k_1 = 4,42 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$ , а при  $T_2 = 314\text{K}$   $k_2 = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ .

## ВАРІАНТ 2

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	6	24,20		
2	10	23,14		
3	23	19,95		
4	33	17,75		
5	45	15,30		
6	59	12,85		
7	$\alpha_\infty = -5,5$			

### Контрольні завдання до роботи 20/02

1. Чи може молекулярність бути більше або менше порядку реакції? Для яких реакцій порядок і молекулярність завжди збігаються?
2. в чому полягає роль хлоридної кислоти в реакції інверсії сахарози? Чи впливає її концентрація на основні кінетичні характеристики реакції?
3. Константа швидкості інверсії тростинного цукру змінюється за температурою:

$t, ^\circ\text{C}$	20	30	50
$k \cdot 10^4, \text{хв}^{-1}$	2,76	10,98	137,4

Обчислити температурний коефіцієнт інверсії цукру для кожного температурного інтервалу і середній температурний коефіцієнт в межах  $20 \div 50^\circ\text{C}$  і енергію активації.

### ВАРІАНТ 3

1. На підставі отриманих експериментальних даних вимірювання кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$ , та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	9	23,40		
2	20	20,65		
3	35	17,30		
4	47	14,95		
5	53	13,85		
6	60	12,65		
7	$\alpha_\infty = -5,5$			

### Контрольні завдання до роботи 20/03

1. Чи може швидкість реакції бути від'ємною величиною? Що означає запис:  $W = -dc_A/dt$  для реакції  $A \rightarrow B$ ?
2. Пояснити термін «молекулярність реакції». Чому молекулярність реакцій не перевищує трьох? У чому відмінність понять «порядок» і «молекулярність» хімічної реакції?
3. Константа швидкості реакції інверсії тростинного цукру  $k = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ . Визначити період напіврозпаду і час (хв), протягом якого прореагує 90% цукру.

### ВАРІАНТ 4

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.

2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	11	22,90		
2	22	20,20		
3	36	17,10		
4	44	15,50		
5	50	14,40		
6	58	13,00		
7	$\alpha_\infty = -5,5$			

### Контрольні завдання до роботи 20/04

1. Які інші постулати (крім основного постулату) використовуються в хімічній кінетиці?
2. Нульовий порядок реакції вказує на незалежність швидкості реакції від концентрації реагуючої речовини. Коли така закономірність можлива?
3. Обчислити константу швидкості інверсії тростинного цукру при  $t = 40^\circ\text{C}$  в присутності 0,002 М розчину HCl, якщо зміна кута обертання площини поляризації розчину цукру наступна:

$\tau$ , хв	40	150	$\infty$
$\alpha$ , град	21,16	18,27	-5,37

Знайти кількість цукру, яка не прореагувала через 4 години після початку реакції.

### ВАРІАНТ 5

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.

3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).

4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	7	23,95		
2	13	22,37		
3	25	19,50		
4	37	16,90		
5	43	15,70		
6	52	14,05		
7	$\alpha_\infty = -5,5$			

### Контрольні завдання до роботи 20/05

1. У чому полягає явище отруєння каталізаторів, які види отруєнь відомі?

2. Чи може молекулярність бути більше або менше порядку реакції? Для яких реакцій порядок і молекулярність збігаються?

3. Зміна кута обертання площини поляризації розчину бурякового цукру при  $t = 25^\circ \text{C}$  в присутності 0,5 N розчину HCl і надлишку води наступна:

$\tau$ , хв	20	176	$\infty$
$\alpha$ , град	22,0	5,5	8,4

Визначити константу швидкості реакції і скільки цукру (мас. %) проінвертує протягом 250 хв.

### ВАРІАНТ 6

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.

2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.

3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).

4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	14	22,12		
2	27	19,05		
3	32	17,95		
4	41	16,10		
5	49	14,60		
6	55	13,50		
7	$\alpha_\infty = -5,5$			

### Контрольні завдання до роботи 20/06

1. Чому при тривалому зберіганні  $\text{H}_2\text{O}_2$  рекомендується стінки судини покривати парафіном?

2. Що називається явищем промотування, які типи промоторів існують?

3. Константа швидкості реакції інверсії тростинного цукру  $k = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ . Визначити період напівперетворення і час (хв), протягом якого прореагує 90% цукру.

### ВАРІАНТ 7

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.

2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.

3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).

4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	8	23,65		
2	19	20,90		
3	24	19,70		
4	39	16,50		
5	46	15,15		
6	56	13,35		
7	$\alpha_\infty = -5,5$			

### Контрольні завдання до роботи 20/07

1. Що називається порядком реакції по речовині і загальним (повним) кінетичним порядком реакції?
2. Які молекулярність і порядок реакції інверсії тростинного цукру? Чи можна їх змінювати в ході дослідження?
3. Константа швидкості інверсії тростинного цукру змінюється з температурою:

$t, ^\circ\text{C}$	25	40	50	55
$k \cdot 10^3, \text{хв}^{-1}$	9,67	73,4	268	491

Обчислити температурний коефіцієнт інверсії цукру для кожного температурного інтервалу і середній температурний коефіцієнт в межах

20 ÷ 50° C і енергію активації.

### ВАРІАНТ 8

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [хв <sup>-1</sup> ]
1	12	22,60		
2	21	20,50		
3	31	18,15		
4	40	16,30		
5	49	14,60		
6	61	12,50		
7	$\alpha_\infty = -5,5$			

### Контрольні завдання до роботи 20/08

1. Зобразити графічно залежності концентрації продукту реакції від часу в разі реакцій першого і другого порядку.
2. Чи зміниться константа швидкості інверсії сахарози, якщо додати до реакційної суміші розчин NaCl?
3. При вивченні кінетики реакції інверсії тростинного цукру за допомогою поляриметра при  $t = 20^\circ\text{C}$  отримані дані:

$\tau$ , хв	30	40	$\infty$
$\alpha$ , град	31,5	29,8	-11,7

Розрахувати середнє значення константи швидкості інверсії цукру при вказаній температурі і час, протягом якого прореагує 50% цукру.

### ВАРІАНТ 9

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	15	21,90		
2	28	18,80		
3	29	18,60		
4	42	15,90		
5	54	13,70		
6	61	12,50		
7	$\alpha_\infty = -5,5$			

### Контрольні завдання до роботи 20/09

1. Які експериментальні дані необхідні для визначення порядку реакції?
2. Показати на графіку, що називається енергією активації елементарного акту хімічного перетворення?
3. При  $t = 20^\circ \text{C}$  константа швидкості інверсії тростинного цукру має середнє значення  $k = 4,12 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ . Визначити процентний вміст цукру, що залишився в реакційній суміші через 4,5 години від початку реакції. Який буде кут обертання  $\alpha_t$  на цей момент часу?

### ВАРІАНТ 10

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції I порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	5	24,50		
2	17	21,40		
3	29	18,60		
4	42	15,90		
5	54	13,70		
6	60	12,65		
7	$\alpha_\infty = -5,5$			

### Контрольні завдання до роботи 20/10

1. Від яких факторів залежить порядок даної реакції? Чи може порядок змінитися в ході реакції?
2. Привести графіки залежності  $1/c^2 = f(\tau)$  для реакцій першого, другого, третього порядку.
3. Для вивчення реакції інверсії цукру змішали рівні об'єми розчину цукру і 1 M HCl. Визначити кількість цукру, який вступив в реакцію (в мас.%), і кут обертання через 2 години після початку реакції, якщо:

$\tau$ , хв	50	150	$\infty$
$\alpha$ , град	26,7	12,9	-11,7

### ВАРІАНТ 11

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_\tau$	$\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	5	22,52		
2	17	19,15		
3	29	16,30		
4	42	13,60		
5	55	11,20		
6	64	9,75		
7	$\alpha_\infty = -6,7$			

### Контрольні завдання до роботи 20/11

1. За яких умов для необоротних реакцій першого і другого порядків концентрація продукту змінюється лінійно з часом?
2. Привести графіки залежності  $1/c = f(\tau)$  для реакцій нульового, першого, другого, третього порядку.

3. Початковий і кінцевий кут обертання площини поляризації 20% розчину тростинного цукру при  $t = 25^\circ \text{C}$  дорівнює  $\alpha_0 = +24,09^\circ$  і  $\alpha_\infty = -10,74^\circ$ , відповідно. Константа інверсії  $k = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ . Знайти відсоток інвертованого цукру і кут обертання через 2 години після початку реакції.

### ВАРІАНТ 12

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.

2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.

3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).

4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	6	22,10		
2	15	19,65		
3	27	16,80		
4	42	15,90		
5	39	14,15		
6	57	10,85		
7	$\alpha_\infty = -6,7$			

### Контрольні завдання до роботи 20/12

1. Записати вираз для константи швидкості інверсії сахарози. Які дані необхідно мати для розрахунку цієї величини?

2. Чи може збільшуватися порядок реакції при зміні температури?

3. Константа швидкості інверсії тростинного цукру  $k = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ .

Визначити період напіврозпаду  $\tau_{1/2}$  і час  $\tau$  (хв), протягом якого прореагує 90% цукру.

### ВАРІАНТ 13

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	7	21,55		
2	20	18,40		
3	31	15,85		
4	45	13,00		
5	52	11,75		
6	68	9,10		
7	$\alpha_\infty = -6,7$			

### Контрольні завдання до роботи 20/13

1. Що означає термін «період напіврозпаду  $\tau_{1/2}$ »? Чи можна його застосовувати до реакцій другого і третього порядків?
2. У чому полягає принцип незалежності різних реакцій?
3. Визначити енергію активації  $E_{\text{акт}}$  і передекспоненційний множник  $B$  реакції гідролізу розведеного розчину цукру  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , якщо константа швидкості гідролізу  $k_1 = 4,42 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$  при  $t_1 = 21^\circ\text{C}$ , а при  $t_2 = 41^\circ\text{C}$   $k_2 = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ .

### ВАРІАНТ 14

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.

3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).

4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	8	21,55		
2	13	20,20		
3	25	17,20		
4	33	15,35		
5	41	13,80		
6	51	11,95		
7	$\alpha_\infty = -6,7$			

#### Контрольні завдання до роботи 20/14

1. Чи може і в яких випадках ентропія активації бути менше нуля?
2. Як пов'язані період напіврозпаду і концентрація вихідної речовини для необоротних реакцій нульового, першого, другого, третього і  $n$ -го порядків в разі рівності концентрацій всіх вихідних речовин?
3. Речовина А змішана з В і С в рівних концентраціях ( $c_0 = 1$  моль/дм<sup>3</sup>). Через  $1 \cdot 10^3$  секунд залишилось 50% А. Скільки речовини А залишиться через  $2 \cdot 10^3$  секунд, якщо реакція має нульовий, перший, другий, третій порядок?

#### ВАРІАНТ 15

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_\tau$	$\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	9	21,50		
2	21	18,20		
3	29	18,60		
4	36	14,80		
5	48	12,45		
6	65	9,60		
7	$\alpha_\infty = -6,7$			

### Контрольні завдання до роботи 20/15

1. Привести графіки залежності  $\ln c = f(\tau)$  для реакцій нульового, першого, другого, третього порядку.
2. Що таке температурний коефіцієнт хімічної реакції? Як його можна визначити?
3. При зміні початкової концентрації з 1 до 3 моль/дм<sup>3</sup> період напіврозпаду реакції зменшується з 3 годин до 20 хвилин. Знайти константу швидкості реакції.

### ВАРІАНТ 16

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_\tau$	$\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	10	21,00		
2	22	17,90		
3	34	15,20		
4	43	13,40		
5	54	11,20		
6	67	9,30		
7	$\alpha_\infty = -6,7$			

### Контрольні завдання до роботи 20/16

1. Чи може молекулярність бути більше або менше порядку реакції? Для яких реакцій порядок і молекулярність завжди збігаються?
2. Яка роль соляної кислоти в реакції інверсії сахарози? Чи впливає її концентрація на основні кінетичні характеристики реакції?
3. Константа швидкості інверсії цукру змінюється з температурою:

$t, ^\circ\text{C}$	20	30	50
$k \cdot 10^4, \text{хв}^{-1}$	2,76	10,98	137,4

Обчислити температурний коефіцієнт інверсії цукру для кожного температурного інтервалу і середній температурний коефіцієнт в межах  $20 \div 50^\circ\text{C}$  і енергію активації.

### ВАРІАНТ 17

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	11	20,80		
2	23	17,70		
3	32	15,55		
4	46	12,80		
5	59	10,55		
6	66	9,45		
7	$\alpha_\infty = -6,7$			

### Контрольні завдання до роботи 20/17

1. Що розуміють під терміном «швидкість хімічної реакції»? Чому введені два терміни – «швидкість хімічної реакції» і «швидкість хімічної реакції по даній речовині»?

2. Вказати розмірності констант швидкостей реакцій нульового, першого, другого і третього порядків. Як порівнювати константи швидкості реакцій різних порядків?

3. Визначити енергію активації  $E_{\text{акт}}$  і передекспоненційний множник  $B$  реакції гідролізу розведеного розчину цукру  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$ , якщо константа швидкості  $k_1 = 4,42 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$  при  $T_1 = 294\text{К}$ , а при  $T_2 = 314\text{К}$   $k_2 = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ .

### ВАРІАНТ 18

1. На підставі отриманих даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.

2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.

3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{К}$  та відому константу при  $T = 313\text{К}$

( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).

4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	12	20,60		
2	24	17,45		
3	30	16,10		
4	44	13,15		
5	50	12,10		
6	62	10,10		
7	$\alpha_\infty = -6,7$			

### Контрольні завдання до роботи 20/18

1. Чи може швидкість реакції бути від'ємною величиною? Що означає запис:  $W = -dc_A/dt$  для реакції  $A \rightarrow B$ ?

2. Пояснити термін «молекулярність реакції». Чому молекулярність реакцій не перевищує трьох? У чому відмінність понять «порядок» і «молекулярність» хімічної реакції?

3. Константа швидкості реакції інверсії тростинного цукру  $k = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ . Визначити період напіврозпаду і час (хв), протягом якого прореагує 90% цукру.

### ВАРІАНТ 19

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.

2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.

3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).

4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	14	19,90		
2	26	17,00		
3	35	15,00		
4	42	13,60		
5	49	12,30		
6	60	10,40		
7	$\alpha_\infty = -6,7$			

### Контрольні завдання до роботи 20/19

1. Які інші постулати (крім основного постулату) використовуються в хімічній кінетиці?

2. Нульовий порядок реакції вказує на незалежність швидкості реакції від концентрації реагуючої речовини. Коли така закономірність можлива?

3. Обчислити константу швидкості інверсії цукру при  $t = 40^\circ \text{C}$  в присутності 0,002 М розчину HCl, якщо зміна кута обертання площини поляризації розчину цукру наступна:

$\tau$ , хв	40	150	$\infty$
$\alpha$ , град	21,16	18,27	-5,37

Знайти кількість цукру, яка не прореагувала через 3 години після початку реакції.

### ВАРІАНТ 20

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	7	21,80		
2	16	19,50		
3	28	16,55		
4	38	14,40		
5	47	12,60		
6	62	10,10		
7	$\alpha_\infty = -6,7$			

### Контрольні завдання до роботи 20/19

1. У чому полягає явище отруєння каталізаторів, які види отруєнь відомі?
2. Чи може молекулярність бути більше або менше порядку реакції? Для яких реакцій порядок і молекулярність збігаються?
3. Зміна кута обертання площини поляризації розчину цукру при  $t = 25^\circ\text{C}$  в присутності 0,5 N розчину HCl і надлишку води наступна:

$\tau$ , хв	20	176	$\infty$
$\alpha$ , град	22,0	5,5	8,4

Визначити константу швидкості реакції і скільки цукру (мас. %) проінвертує протягом 250 хв.

## ВАРІАНТ 21

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	4	32,80		
2	17	27,40		
3	29	23,15		
4	42	18,70		
5	59	14,05		
6	62	13,30		
7	$\alpha_\infty = -10,10$			

## Контрольні завдання до роботи 20/21

1. Чому при тривалому зберіганні  $\text{H}_2\text{O}_2$  рекомендується стінки посудини покривати парафіном?
2. Що називається явищем промотування, які типи промоторів існують?
3. Константа швидкості реакції інверсії тростинного цукру  $k = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ . Визначити період напівперетворення і час (хв), протягом якого прореагує 90% цукру.

## ВАРІАНТ 22

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції I порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).

4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	5	32,70		
2	14	28,60		
3	27	23,60		
4	39	19,50		
5	56	14,80		
6	63	12,95		
7	$\alpha_\infty = -10,10$			

### Контрольні завдання до роботи 20/22

1. Що називається порядком реакції по речовині і загальним (повним) кінетичним порядком реакції?
2. Які молекулярність і порядок реакції інверсії тростинного цукру? Чи можна їх змінювати в ході дослідження?
3. Константа швидкості інверсії тростинного цукру змінюється з температурою:

$t, ^\circ\text{C}$	25	40	50	55
$k \cdot 10^3, \text{хв}^{-1}$	9,67	73,4	268	491

Обчислити температурний коефіцієнт інверсії цукру для кожного температурного інтервалу і середній температурний коефіцієнт в межах  $20 \div 50^\circ\text{C}$  і енергію активації.

### ВАРІАНТ 23

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	6	31,00		
2	16	27,85		
3	25	24,35		
4	37	20,30		
5	48	16,95		
6	58	14,40		
7	$\alpha_\infty = -10,10$			

### Контрольні завдання до роботи 20/23

1. Зобразити графічно залежності концентрації продукту реакції від часу в разі реакцій першого і другого порядку.
2. Чи зміниться константа швидкості інверсії сахарози, якщо додати до реакційної суміші розчин NaCl?
3. При вивченні кінетики реакції інверсії тростинного цукру за допомогою поляриметра при  $t = 20^\circ \text{C}$  отримані дані:

$\tau$ , хв	30	40	$\infty$
$\alpha$ , град	31,5	29,8	-11,7

Розрахувати середнє значення константи швидкості інверсії цукру при вказаній температурі і час, протягом якого прореагує 50% цукру.

### ВАРІАНТ 24

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції I порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	7	31,50		
2	15	28,10		
3	23	25,15		
4	34	21,30		
5	45	17,80		
6	53	15,60		
7	$\alpha_\infty = -10,10$			

### Контрольні завдання до роботи 20/24

1. Які експериментальні дані необхідні для визначення порядку реакції?
2. Показати на графіку, що називається енергією активації елементарного акту хімічного перетворення?
3. При  $t = 20^\circ \text{C}$  константа швидкості інверсії тростинного цукру має середнє значення  $k = 4,12 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ . Визначити процентний вміст цукру, що залишився в реакційній суміші через 4,5 години від початку реакції. Який буде кут обертання  $\alpha_t$  для цього моменту часу?

### ВАРІАНТ 25

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції I порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	8	31,10		
2	18	26,00		
3	30	22,60		
4	40	19,30		
5	52	15,80		
6	60	13,80		
7	$\alpha_\infty = -10,10$			

### Контрольні завдання до роботи 20/25

1. Від яких факторів залежить порядок даної реакції? Чи може порядок змінитися в ході реакції?
2. Привести графіки залежності  $1/c^2 = f(\tau)$  для реакцій першого, другого, третього порядку.
3. Для вивчення реакції інверсії цукру змішали рівні об'єми розчину цукру і 1M HCl. Визначити кількість цукру, який вступив в реакцію (в мас. %), і кут обертання через 2 години після початку реакції, якщо:

$\tau$ , хв	50	150	$\infty$
$\alpha$ , град	26,7	12,9	-11,7

### ВАРІАНТ 26

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_\tau$	$\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	9	30,70		
2	20	26,20		
3	31	22,35		
4	41	19,05		
5	54	15,30		
6	63	12,95		
7	$\alpha_\infty = -10,10$			

### Контрольні завдання до роботи 20/26

1. За яких умов для необоротних реакцій першого і другого порядків концентрація продукту змінюється лінійно з часом?

2. Привести графіки залежності  $1/c = f(\tau)$  для реакцій нульового, першого, другого, третього порядків.
3. Початковий і кінцевий кут обертання площини поляризації 20% розчину цукру при  $t=25^\circ \text{C}$  дорівнює  $\alpha_0=+24,09^\circ$  і  $\alpha_\infty = -10,74^\circ$ , відповідно. Константа інверсії  $k = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ . Знайти відсоток інвертованого цукру і кут обертання через 2 години після початку реакції.

### ВАРІАНТ 27

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_\tau$	$\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	10	29,95		
2	21	25,85		
3	28	23,35		
4	39	19,50		
5	47	17,20		
6	55	15,20		
7	$\alpha_\infty = -10,10$			

### Контрольні завдання до роботи 20/27

1. Записати вираз для константи швидкості інверсії сахарози. Які дані необхідно мати для розрахунку цієї величини?
2. Чи може збільшуватися порядок реакції при зміні температури?
3. Константа швидкості реакції інверсії тростинного цукру  $k = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ . Визначити період напіврозпаду  $\tau_{1/2}$  і час  $\tau$  (хв), протягом якого прореагує 90% цукру.

## ВАРІАНТ 28

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	11	29,80		
2	19	26,60		
3	27	23,60		
4	38	20,00		
5	46	17,50		
6	61	13,50		
7	$\alpha_\infty = -10,10$			

## Контрольні завдання до роботи 20/28

1. Що означає термін «період напіврозпаду  $\tau_{1/2}$ »? Чи можна його застосовувати до реакцій другого і третього порядків?
2. У чому полягає принцип незалежності різних реакцій?
3. Визначити енергію активації  $E_{\text{акт}}$  і передекспоненційний множник  $B$  реакції гідролізу розведеного розчину цукру  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , якщо константа швидкості гідролізу  $k_1 = 4,42 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$  при  $t_1 = 21^\circ\text{C}$ , а при  $t_2 = 41^\circ\text{C}$   $k_2 = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ .

## ВАРІАНТ 29

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.

3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).

4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	12	29,30		
2	22	25,50		
3	32	21,95		
4	44	18,10		
5	51	16,10		
6	64	12,80		
7	$\alpha_\infty = -10,10$			

### Контрольні завдання до роботи 20/29

1. Чи може і в яких випадках ентропія активації бути менше нуля?
2. Як пов'язані період напіврозпаду і концентрація вихідної речовини для необоротних реакцій нульового, першого, другого, третього і  $n$ -го порядків в разі рівності концентрацій всіх вихідних речовин?
3. Речовина А змішана з В і С в рівних концентраціях ( $c_0 = 1$  моль/дм<sup>3</sup>). Через  $1 \cdot 10^3$  секунд залишилось 50% А. Скільки речовини А залишиться через  $2 \cdot 10^3$  секунд, якщо реакція має нульовий, перший, другий, третій порядок?

### ВАРІАНТ 30

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	13	29,00		
2	24	24,75		
3	33	21,65		
4	42	18,70		
5	50	16,40		
6	65	12,55		
7	$\alpha_\infty = -10,10$			

### Контрольні завдання до роботи 20/30

1. Привести графіки залежності  $\ln c = f(t)$  для реакцій нульового, першого, другого, третього порядку.
2. Що є температурним коефіцієнтом реакції? Як він визначається?
3. При зміні початкової концентрації з 1 до 3 моль/дм<sup>3</sup> період напіврозпаду реакції зменшується з 3 годин до 20 хвилин. Знайти константу швидкості реакції

### ВАРІАНТ 31

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції I порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	5	23,40		
2	15	19,65		
3	25	17,20		
4	35	15,00		
5	45	13,00		
6	55	11,20		
7	$\alpha_\infty = -6,7$			

### Контрольні завдання до роботи 20/31

1. Що розуміють під терміном «швидкість хімічної реакції»? Чому введені два терміни – «швидкість хімічної реакції» і «швидкість хімічної реакції по даній речовині»?
2. Вказати розмірності констант швидкостей реакцій нульового, першого, другого і третього порядків. Як порівнювати константи швидкості реакцій різних порядків?
3. Початковий кут обертання площини поляризації 20%-ного розчину цукру при  $T = 300\text{K}$  дорівнює  $+ 24,09^\circ$ , кінцевий:  $-10,74^\circ$ . Середня константа швидкості інверсії дорівнює  $1,116 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ . Знайти відсоток проінвертованого цукру і кут обертання через 100 хвилин після початку реакції.

### ВАРІАНТ 32

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	10	21,00		
2	20	18,40		
3	30	16,10		
4	40	14,00		
5	50	12,10		
6	60	10,40		
7	$\alpha_\infty = - 6,7$			

### Контрольні завдання до роботи 20/32

1. З якою метою проводять нагрівання реакційної суміші при вивченні кінетики інверсії сахарози і навіщо при цьому використовується зворотний холодильник?
2. Записати вираз для константи швидкості інверсії сахарози через кути обертання площини поляризації поляризованого світла. Поясніть смисл і знак кожного кута, що використовується в цьому виразі.
3. Константа швидкості гідролізу сахарози при  $25^{\circ}\text{C}$  дорівнює  $8,2 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ . Розрахуйте час, за який гідролізу піддається 10% початкової кількості сахарози.

### ВАРІАНТ 33

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	6	22,10		
2	17	19,15		
3	28	16,55		
4	38	14,40		
5	47	12,60		
6	64	9,75		
7	$\alpha_{\infty} = -6,7$			

### Контрольні завдання до роботи 20/33

1. Константа швидкості реакції гідролізу сахарози при  $25^{\circ}\text{C}$  дорівнює  $9,9 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ . Розрахуйте: а) яка частина сахарози піддається гідролізу через дві доби; б) період напівперетворення реакції.

2. Чи можна експериментально виміряти дійсний початковий кут обертання в реакції інверсії сахарози і як його визначають?
3. Як у лабораторній роботі досягають закінчення реакції? Як визначають значення кута обертання, коли реакція пройшла до кінця?

### ВАРІАНТ 34

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_t$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	8	21,55		
2	13	20,20		
3	25	17,20		
4	33	15,35		
5	41	13,80		
6	51	11,95		
7	$\alpha_\infty = -6,7$			

### Контрольні завдання до роботи 20/34

1. Чи може і в яких випадках ентропія активації бути менше нуля?
2. Як пов'язані період напіврозпаду і концентрація вихідної речовини для необоротних реакцій нульового, першого, другого, третього і  $n$ -го порядків в разі рівності концентрацій всіх вихідних речовин?
3. Речовина А змішана з В і С в рівних концентраціях ( $c_0 = 1$  моль /  $\text{дм}^3$ ). Через  $1 \cdot 10^3$  секунд залишилось 50% А. Скільки речовини А залишиться через  $2 \cdot 10^3$  секунд, якщо реакція має нульовий, перший, другий, третій порядок?

### ВАРІАНТ 35

1. На підставі отриманих експериментальних даних виміру кута обертання площини поляризації від часу розрахувати константу швидкості інверсії сахарози.
2. Підтвердити, чи підпорядковується дана реакція реакції першого порядку.
3. Розрахувати енергію активації даної реакції, використовуючи отримане значення середньої константи при  $T = 298\text{K}$  та відому константу при  $T = 313\text{K}$  ( $k_{313} = 7,34 \cdot 10^{-2}$ ).
4. Вихідні дані: концентрація сахарози = 10%;  $c_{\text{HCl}} = 1,5$  моль/л.

№ виміру	Час від початку реакції, хв	Кут обертання $\alpha_\tau$	$\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$	$k$ швидкості інверсії [ $\text{хв}^{-1}$ ]
1	9	21,50		
2	21	18,20		
3	29	18,60		
4	36	14,80		
5	48	12,45		
6	65	9,60		
7	$\alpha_\infty = -6,7$			

### Контрольні завдання до роботи 20/35

1. Привести графіки залежності  $\ln c = f(\tau)$  для реакцій нульового, першого, другого, третього порядку.
2. Який температурний коефіцієнт хімічної реакції? Як його можна визначити?
3. При зміні початкової концентрації з 1 до 3 моль/дм<sup>3</sup> період напіврозпаду реакції зменшується з 3 годин до 20 хвилин. Знайти  $k$  швидкості реакції.



## РОЗДІЛ II. ЕЛЕКТРОХІМІЯ

### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 13

### ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОРУШІЙНОЇ СИЛИ (ЕРС)

### ГАЛЬВАНІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

*Мета роботи:* визначити ЕРС гальванічного елемента та її залежність від концентрації активних розчинів електролітів, а також визначити стандартні електродні потенціали металів.

#### *Теоретичні відомості*

Гальванічний елемент – це пристрій, в якому енергія хімічної реакції перетворюється в електричну енергію. Це можна здійснити завдяки тому, що у гальванічному елементі напівреакції загальної окисно-відновної реакції рознесені у просторі.

На поверхні поділу двох фаз, до складу яких входять іони, виникає стрибок потенціалу, величина якого залежить від природи фаз, що контактують, та концентрації розчину електроліту.

Потенціал металу, зануреного у розчин його солі, надають рівнянням:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{ТВ}}, \quad (13.1)$$

де  $E_M$  – електродний потенціал;  $E_M^0$  – стандартний електродний потенціал;  $R$  – універсальна газова стала;  $F$  – число Фарадея;  $T$  – температура;  $n$  – кількість електронів в елементарній реакції;  $a_{ТВ}$  – активність твердої фази;  $a_{M^{n+}}$  – активність іонів металу у розчині.

Абсолютне значення електродного потенціалу визначити дуже важко. Теоретичні розрахунки ускладнює той факт, що перехід іонів через поверхню поділу фаз супроводжується не тільки електричною, але й хімічною роботою.

Безпосереднє експериментальне вимірювання потенціалу принципово не можна здійснити, бо не існує можливості дістатися контактами межі поділу фаз, на якій реалізується стрибок потенціалу,

не змінивши будови подвійного електричного шару, тобто не змінивши величини стрибка потенціалу.

Тому замість значення абсолютного електродного потенціалу використовують ЕРС гальванічного елемента, який включає, крім даного електроду, ще інший електрод – електрод порівняння. За стандартний електрод порівняння прийнято водневий електрод, потенціал якого (в умовах  $a_{H^+} = 1$  і  $P_{(H_2)} = 1,013 \cdot 10^5$  Па для всіх температур) прийнято за нуль. Таким чином стандартний потенціал водневого електрода реалізується в умовах контакту водню з іонами водню у розчині з активністю, рівною одиниці, та за умови, що відносний тиск газу дорівнює одиниці.

Електродним потенціалом (умовним потенціалом) за водневою шкалою називають величину, яка дорівнює ЕРС гальванічного елемента, складеного з даного електроду та стандартного водневого електроду. Електродний потенціал вважається додатним, якщо він є позитивним полюсом такого гальванічного елемента.

ЕРС гальванічного елемента дорівнює різниці електродних потенціалів:

$$E = E_2 - E_1. \quad (13.2)$$

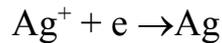
Схематично металевий електрод записують у вигляді  $M^{n+} / M$ , де вертикальна риска означає межу поділу фаз. На електроді відбувається реакція:  $M^{n+} + n\bar{e} = M$ .

Електроди такого типу належать до електродів I роду (метали або неметали, що обмінюються своїми іонами). Беручи до уваги, що активність твердої фази металу можна прийняти за одиницю та позначаючи активність іонів у розчині  $a_{M^{n+}}$ , значення електродного потенціалу можна обчислити за рівнянням Нернста:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}. \quad (13.3)$$

На практиці зручно порівнювати електродні потенціали не з водневим електродом, бо його потенціал залежить від активності іонів водню у розчині та тиску газу, а з такими електродами, потенціал яких при постійній температурі є сталою величиною. Такими електродами є електроди II роду, наприклад, хлоридсрібний електрод:  $AgCl, KCl | Ag$ .

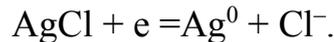
Рівновага в реакції відновлення іонів срібла



обумовлюється концентрацією іонів  $\text{Ag}^+$ . У насиченому розчині хлориду срібла вона згідно з реакцією:



залежить від концентрації іонів  $\text{Cl}^-$  або концентрації  $\text{KCl}$ , тобто сумарну електродну реакцію можна записати у вигляді:



Електродний потенціал хлоридсрібного електроду згідно з формулою (13.1) може бути розрахований як

$$E_{x.c.} = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}. \quad (13.4)$$

Активність іонів  $\text{Ag}^+$  можна визначити з добутку розчинності  $\text{AgCl}$  ДР, де  $\text{ДР} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$ .

Тоді рівняння (13.4) буде мати вигляд:

$$E_{x.c.} = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{ДР}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (13.5)$$

або, беручи до уваги, що  $E_{\text{Ag}}^0$  і  $\text{ДР}_{\text{AgCl}}$  константи,

$$E_{x.c.} = E_{x.c.}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (13.6)$$

З формули (13.6) видно, що потенціал хлорсрібного електроду у випадку використання насиченого розчину  $\text{KCl}$  залежить тільки від температури. В залежності від температури його потенціал дорівнює:

$$E_{x.c.} = 0,2224 - 4 \cdot 10^{-5} (t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2.$$

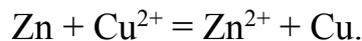
Якщо гальванічний елемент складено з двох електродів різної природи, то такий елемент має назву хімічного. Прикладом такого елемента є мідь-цинковий гальванічний елемент (елемент Даніеля-Якобі). Схематично його можна записати так:



Через те, що ЕРС завжди додатна величина, негативним електродом буде той, який має менше значення електродного потенціалу. Дві паралельні риски означають, що дифузійний потенціал (потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів

внаслідок різної рухомості іонів) ліквідовано або значно зменшено, наприклад, шляхом вміщення на межі двох розчинів соляного містка.

Сумарну реакцію в гальванічному елементі можна записати на підставі урахування зарядів окремих електродів і звідси напрямку електродних напівреакцій. На цинковому електроді буде відбуватися реакція окислення:  $Zn - 2e = Zn^{2+}$  (еквівалентно  $Zn = Zn^{2+} + 2e$ , в реакції електрони вироблюються, електрод заряджається негативно), а на мідному – відновлення:  $Cu^{2+} + 2e = Cu$  (електрони витрачаються, електрод заряджається позитивно). Сумарна реакція :



Зважаючи на заряди електродів, ЕРС цього елементу записується як

$$E = E_{Cu} - E_{Zn} \quad (13.7)$$

або, з урахуванням формули (13.3):

$$E = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}. \quad (13.8)$$

Рівняння (13.8) дає можливість проаналізувати характер впливу концентрації електролітів на величину ЕРС гальванічного елементу. Щоб визначити  $E_M^0$ , треба скласти гальванічний елемент з цього металу, зануреного у розчин його солі відомої концентрації, та електроду порівняння, наприклад, хлоридсрібного, і виміряти ЕРС такого гальванічного елементу. Наприклад, ЕРС елементу



буде дорівнювати

$$E = E_{x.c.} - E_{Zn}, \quad (13.9)$$

де  $E_{x.c.}$  – потенціал хлоридсрібного електроду. Зазначимо, що знаки (+) та (-) позначають полярність електродів досліджуваного гальванічного елементу.

Підставляючи до (13.9) величину  $E_{Zn}$  з формули (13.3), маємо:

$$E = E_{x.c.} - E_{Zn}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}, \text{ або}$$

$$E_{Zn}^0 = E_{x.c.} - E - \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}. \quad (13.10)$$

Таким же чином для мідного електроду маємо:

$$E = E_{Cu} - E_{x.c.}$$

або

$$E = E_{Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} - E_{x.c.}; \quad (13.11)$$

$$E_{Cu}^0 = E + E_{x.c.} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}. \quad (13.12)$$

Активність іонів у розчині можна визначити з формули:

$$a = f \cdot c, \quad (13.13)$$

де  $f$  – коефіцієнт активності;

$c$  – концентрація розчину електроліту, моль/л.

Значення коефіцієнтів активності беруть з довідника.

В загальному вигляді для електроліту типу  $K_xA_y$  іонні концентрації розраховуються з рівняння:  $c_+ = c \cdot (x^x y^y)^{\frac{1}{n}}$ , де  $n = x + y$ .

### *Порядок виконання роботи*

Послідовно готують цинковий та мідний напівелементи з концентраціями розчинів електролітів, що вказані викладачем. З напівелементів складають гальванічний елемент, використовуючи соляний місток, та вимірюють ЕРС.

Коли необхідно одержати рівноважне значення ЕРС, треба використовувати лише компенсаційний метод вимірювання. У випадках, коли вимоги до точності значення ЕРС, що вимірюється, не досить високі, як виняток, для виміру можна застосовувати сучасні високоомні вольтметри. Але в цьому разі необхідно брати до уваги похибку, яка виникає під час виміру. Ця похибка пов'язана з тим, що під час виміру крізь вольтметр і, відповідно, гальванічний елемент протікає хоч і малий, але не нульовий електричний струм певного напрямку. Це викликає поляризацію електродів, величина якої залежить від їх природи, і, відповідно, виміряне значення ЕРС буде відрізнятися від рівноважного. В даній роботі ЕРС вимірюють згідно з інструкцією, що розміщена на робочому місці. За вказівкою викладача по одному з напівелементів залишають для другої частини роботи.

Дані вимірювань записують у табл. 7. За формулою Нернста обчислюють теоретичні значення ЕРС відповідних елементів, беручи з таблиць, що знаходяться на робочих місцях, значення стандартних потенціалів та коефіцієнти активності іонів металів у розчинах (див. табл.13.3). Обчислюють відносну помилку експерименту, порівнюючи експериментальні дані з теоретичними. Одержані результати розрахунків також вносять до табл. 13.1.

*Приклад розрахунків до лабораторної роботи №13.*

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при стандартних умовах електрорушійну силу гальванічного елементу  $E_0$  для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.



У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

КОНЦ <sub>ан</sub>	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
КОНЦ <sub>кат</sub>	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298K$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води					
	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
ZnSO <sub>4</sub>	0,71	0,64	0,56	0,515	0,462	0,394
CuSO <sub>4</sub>	0,71	0,64	0,56	0,515	0,462	0,394

Додаток 2

№	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
2	Zn <sup>2+</sup>   Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e → Zn	-0,763
17	CuSO <sub>4</sub>   Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e → Cu	0,337

Таблиця 7

Схема електрохімічного елементу та концентрації розчинів у досліді	$E_{\text{досл.}}, \text{В}$	$E_{\text{теор.}}, \text{В}$	Відносна помилка, %
Zn   ZnSO <sub>4</sub>    CuSO <sub>4</sub>   Cu			
1. $c_{11} = c_{21} =$			
2. $c_{12} = c_{22} =$			
3. $c_{13} = c_{23} =$			

Далі складають гальванічний елемент з одного з металевих електродів, що досліджуються, та хлорсрібного електроду. Виміряють ЕРС цього елементу та розраховують значення  $E_M^0$ . Таким же чином виміряють ЕРС елемента з іншим металом і розраховують його  $E_M^0$ . Обчислюють відносну помилку вимірювань, порівнюючи експериментальні дані з теоретичними значеннями  $E_M^0$ . Дані роботи записують у табл. 8.

Таблиця 8

Схема електрохімічного елементу та концентрації розчинів	$E_{\text{досл.}}$	$E_{\text{досл.}}^0$	$E_{\text{теор.}}^0$	Відносна помилка, %
-Zn   ZnSO <sub>4</sub>    KCl   AgCl   Ag <sup>+</sup> $c_{\text{ZnSO}_4}$				
-Ag   AgCl   KCl    CuSO <sub>4</sub>   Cu <sup>+</sup> $c_{\text{CuSO}_4}$				

Таблиця 9. Коефіцієнти активності сильних електролітів у воді та стандартні електродні потенціали при  $t=25^0 \text{C}$ 

c	ZnSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>
0,001	0,700	0,700
0,01	0,387	0,387
0,02	0,298	0,298
0,05	0,202	0,202
0,1	0,148	0,148
0,2	0,104	0,104
0,5	0,0626	0,0626
0,75	0,0530	0,0530
1	0,0434	0,0434
$E_{\text{Zn}}^0 = -0,7636 \text{ В} \quad E_{\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}$		
$E_{\text{x.c.}}^0 = 0,2224 - 0,4 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2$		

**Алгоритм дистанційного виконання  
лабораторної роботи № 13.**

1. За рівнянням сумарної реакції записати схему гальванічного елемента.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС елемента для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 2 та 3. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведено концентрації аніону та катіона, для яких треба розрахувати електродні потенціали елемента, що працює за даною реакцією.

Таблиця 7

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,005	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{Pb} + 2\text{AgBr} \rightarrow \text{PbBr}_2 + 2\text{Ag}$**

Додаток 1.

Коефіцієнти активності сильних електролітів,  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води					
	0,001	0,002	0,005	0,1	0,2	0,5
KBr	0,965	0,952	0,927	0,772	0,722	0,657

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0, \text{В}$
1	$\text{Ag}   \text{AgBr}   \text{Br}^-$	$\text{AgBr} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,071
2	$\text{Pb}   \text{PbBr}_2   \text{Br}^-$	$\text{PbBr}_2 + 2e \rightarrow \text{Pb} + 2 \text{Br}^-$	-0,284

Рівняння Нернста складається з двох доданків і має вигляд:

$$E_{\text{Ox,Red}} = E_{\text{Ox,Red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

або, якщо перейти до десятичного логарифму:

$$E_{Ox,Red} = E_{Ox,Red}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Перший доданок розраховують як різницю стандартних потенціалів катоду та аноду, дані беруть з додатка 2, *пам'ятаємо, що ця різниця завжди повина бути додатною!*

Для розрахунку другого доданку потрібно знати активність потенціалвизначальних іонів. Активність пов'язана з концентрацією рівнянням:  $a_{\pm} = c \cdot \gamma_{\pm} \cdot L$ , коефіцієнт активності  $\gamma_{\pm}$  беремо з додатку 1 для вказаної концентрації, а для розрахунку  $L$  використовуємо рівняння  $L = \sqrt[v_+ \cdot v_-]{v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}}$ , де  $v^+$  і  $v^-$  характеризують кількість катіонів та аніонів в формулі даного електроліту.

Наприклад, розглянемо електроліт  $\text{CaCl}_2$ , за кількістю іонів цей електроліт відносять до електролітів типу 1:2. Число катіонів в цьому електроліті  $v_+ = 1$ , а число аніонів  $v_- = 2$ , тоді  $v = v_+ + v_- = 3$ . Другий приклад,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  – цей електроліт відносять до електролітів типу 3:1 (або 1:3), тоді число катіонів в цьому електроліті  $v_+ = 3$ , а число аніонів  $v_- = 1$ ,  $v = v_+ + v_- = 3 + 1 = 4$ .

Тому розрахунок  $L$  згідно з формулою  $L = \sqrt[v_+ \cdot v_-]{v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}}$  зводиться до простих розрахунків. Так, для першого прикладу  $L = \sqrt[3]{1^1 \cdot 2^2} = \sqrt[3]{4} = 1,59$ , для другого прикладу  $L = \sqrt[4]{3^3 \cdot 1^1} = \sqrt[4]{27} = 2,28$ .

Розглянемо детальніше гальванічний ланцюг: по-перше, він складається з обох електродів другого роду; по-друге визначимо, потенціал катоду, по-третє – потенціал аноду. Для цього скористаємося рівнянням Нернста: концентрація електроліту в катодному просторі дорівнює 0,5 моль/л, коефіцієнт активності для цієї концентрації згідно додатку 1  $\gamma_{\pm} = 0,657$ , даний електроліт  $\text{KBr}$  належить до типу 1:1, тому  $L = 1$ . З урахуванням зазначеного вище, маємо:

$$E_{\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{A}^{z-}} = E_{\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{A}^{z-}}^0 - 0,059 \lg a_{\pm} = 0,071 - 0,059 \lg(0,5 \cdot 0,657) = \\ = 0,071 - 0,059 \lg(0,3285) = 0,071 - (-0,0337) = 0,071 + 0,0337 = 0,0995 \text{ В.}$$

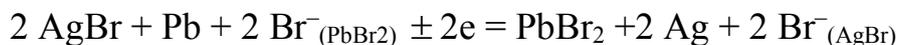
Аналогічно розрахуємо потенціал аноду: концентрація електроліту  $c = 0,001$  моль/дм<sup>3</sup>, коефіцієнт активності для нього  $\gamma_{\pm} = 0,965$ , електроліт той самий, тому  $L = 1$ , число електронів в даному випадку  $z = 2$ , треба також звернути увагу на те, що активності потенціал визначаючих іонів в рівнянні Нернста стоять в степенях, рівних їх стехіометричним коефіцієнтам, тому в даному випадку зникають обидва співмножники 2:

$$\begin{aligned} E_- &= -0,284 - \frac{0,059}{2} \lg(a_{\pm})^2 = -0,284 - \frac{0,059}{2} \lg(0,001 \cdot 0,965)^2 = \\ &= -0,284 - \frac{0,059 \cdot 2}{2} \cdot \lg(0,000965) = -0,284 + 0,178 = -0,1061 \text{ В.} \end{aligned}$$

Потенціал всього ланцюгу розраховують як різницю між потенціалом катоду та потенціалом аноду, тобто

$$E = E_+ - E_- = 0,0995 - (-0,1061) = 0,2056 \text{ В.}$$

Цю ж задачу можна розв'язати іншим способом, виходячи з загального рівняння окислювально-відновної реакції, яка перебігає в даному ланцюгу:

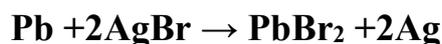


$$\begin{aligned} E &= E_+^0 - E_-^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{(0,001 \cdot 0,965)^2}{(0,5 \cdot 0,657)^2} = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{(0,001 \cdot 0,965)^2}{(0,5 \cdot 0,657)^2} = \\ &= 0,355 + 0,059 \cdot \lg(0,00294) = 0,355 - 0,1494 = 0,2056 \text{ В.} \end{aligned}$$

Якщо підрахунки зроблені правильно, то обидва способи дадуть однакові результати. В нашому випадку обидва результати співпали.

Аналогічно підраховуємо потенціали ланцюгу для других концентрацій.

Далі розглянемо, як записати схему гальванічного ланцюгу для наведеної реакції (1 пункт завдання). Розберемо це запитання на прикладі реакції:



Спочатку визначимо, з якого типу електродів складається наш ланцюг. Ми знаємо, що електроди діляться на 4 групи:

1) електроди I роду (метал, занурений в розчин його солі – схема  $M | M^{z+}$ ), ознакою даного типу електродів є наявність металу та розчину його солі в рівнянні реакції;

2) електроди II роду (метал, на поверхню якого нанесена важкорозчинена сіль цього металу, занурений в розчин, який має аніон, спільний з аніоном важкорозчиненої солі – схема  $M | MA | A^{z-}$ ), тому визначальною ознакою таких електродів є наявність важкорозчиненої солі в зазначеній реакції;

3) окисно-відновні електроди складаються з інертного металу (платинована платина), зануреного у розчин речовини із двома різними ступенями окиснення. Наприклад,  $Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt$ . Ознакою такого типу електродів є наявність елемента різної валентності та Pt.

4) газовий електрод складається з інертного металу (Pt), що контактує одночасно з газом і розчином, що містить іони цього газу. Ознакою такого типу електродів є наявність іонів газу та Pt.

Повертаємося до нашої реакції:  $Pb + 2AgBr \rightarrow PbBr_2 + 2Ag$

Як ми бачимо, в даній реакції є важкорозчинена сіль AgBr та  $PbBr_2$ , тому в даному ланцюгу обидва електроди другого роду. Щоб зрозуміти, що є катодом, а що є анодом дивимось на Додаток 2. Той електрод, потенціал якого більш додатний – катод (в нашому випадку  $Ag | AgBr | Br^-$ ), а той, що має більш від'ємний електрод – анод (в нашому випадку  $Pb | PbBr_2 | Br^-$ ). Далі дотримуємося встановлених правил запису схеми: по боках метали, причому справа – катод, а зліва – анод. Далі вертикальними прямими відокремлюємо окремі фази. Якщо в ланцюгу використовується сольовий місток, на схемі з'являюся дві вертикальні прямі.



В даному випадку не має необхідності додавати сольовий місток, оскільки обидва електроди занурені в той самий розчин, тому наведемо схему таким чином:



Додаток 1. Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при 298К

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
AgNO <sub>3</sub>	–	–	0,925	0,897	0,86	0,793	0,734	0,657	0,536
AlCl <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	0,447	0,337	0,305	0,331
BaCl <sub>2</sub>	0,881	0,840	0,774	0,716	0,661	0,564	0,500	0,444	0,397
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,880	0,840	0,770	0,710	0,640	0,545	0,485	0,426	0,363
CdCl <sub>2</sub>	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,161	0,101
CdI <sub>2</sub>	–	–	0,49	0,379	0,281	0,167	0,106	0,0685	0,0376
CdSO <sub>4</sub>	0,726	0,639	0,505	0,399	0,307	0,206	0,15	0,102	0,061
CuCl <sub>2</sub>	0,888	0,849	0,783	0,723	0,659	0,577	0,508	0,455	0,411
CuSO <sub>4</sub>	0,74	–	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062
NiSO <sub>4</sub>							0,150	0,105	0,063
HBr	0,966	–	0,93	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,789
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,875	0,83	0,796	0,767	0,757
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,83	0,757	0,639	0,544	0,453	0,34	0,265	0,209	0,156
HNO <sub>3</sub>	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,791	0,754	0,720
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,869	0,816	0,77	0,718	0,649
KNO <sub>3</sub>	0,965	0,951	0,927	0,898	0,862	0,799	0,739	0,663	0,545
KI	0,952	–	0,928	0,903	0,872	0,820	0,778	0,733	0,676
KOH	–	–	–	–	–	0,824	0,798	0,76	0,723
KBr	0,965	0,952	0,927	0,903	0,872	0,822	0,772	0,722	0,657
LiCl	0,963	0,948	0,921	0,896	0,865	0,819	0,79	0,757	0,739
MgSO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	–	0,150	0,108	0,068
NaI	–	–	–	–	–	–	0,787	0,751	0,723
NaOH	–	–	–	0,905	0,871	0,818	0,766	0,727	0,690
NiSO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	–	0,150	0,105	0,063
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,880	0,840	0,760	0,690	0,600	0,460	0,370	0,270	0,170
FeCl <sub>2</sub>	0,890	0,860	0,800	0,750	0,700	0,620	0,520	0,470	0,450
ZnBr <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–	0,547	0,510	0,511
ZnSO <sub>4</sub>	0,700	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,15	0,104	0,063
ZnCl <sub>2</sub>	0,880	0,840	0,770	0,710	0,640	0,560	0,515	0,462	0,394

Додаток 2. Електродні потенціали та електродні реакції

№ п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$H^+   H_2$	$H^+ + e \rightarrow 1/2 H_2$	0,000
2	$K^+   K$	$K^+ + e \rightarrow K$	-2,925
3	$Ca^{2+}   Ca$	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2,866
4	$Na^+   Na$	$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,714
4	$Mg^{2+}   Mg$	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,363
5	$Al^{3+}   Al$	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,662
6	$Zn^{2+}   Zn$	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,763
7	$Fe^{2+}   Fe$	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,440
8	$Cd^{2+}   Cd$	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0,403
9	$Ni^{2+}   Ni$	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,250
10	$Cu^{2+}   Cu$	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,337
11	$Ag^+   Ag$	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,799
12	$Pb^{2+}   Pb$	$Pb^{2+} + e \rightarrow Pb$	-0,126
12	$Cl_2   Cl^-$	$1/2 Cl_2 + e \rightarrow Cl^-$	1,360
13	$H_2   OH^-   Pt$	$2 H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2 OH^-$	-0,828
14	$Pb   PbO   OH^-$	$PbO + H_2O + 2e \rightarrow Pb + 2OH^-$	-0,578
15	$Pb   PbI_2   I^-$	$PbI_2 + 2e \rightarrow Pb + 2 I^-$	-0,365
16	$Pb   PbSO_4   SO_4^{2-}$	$PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0,359
17	$Pb   PbBr_2   Br^-$	$PbBr_2 + 2e \rightarrow Pb + 2 Br^-$	-0,284
18	$Pb   PbCl_2   Cl^-$	$PbCl_2 + 2e \rightarrow Pb + 2 Cl^-$	-0,268
19	$Ag   AgI   I^-$	$AgI + e \rightarrow Ag + I^-$	-0,152
20	$Ag   AgBr   Br^-$	$AgBr + e \rightarrow Ag + Br^-$	0,071
21	$Hg   HgO   OH^-$	$HgO + H_2O + 2e \rightarrow Hg + 2OH^-$	0,098
22	$Hg   Hg_2Br_2   Br^-$	$1/2 Hg_2Br_2 + e \rightarrow Hg + Br^-$	0,140
23	$Ag   AgCl   Cl^-$	$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$	0,222
24	$Hg   Hg_2Cl_2   Cl^-$	$1/2 Hg_2Cl_2 + e \rightarrow Hg + Cl^-$	0,268
25	$Hg   Hg_2SO_4   SO_4^{2-}$	$Hg_2SO_4 + 2e \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	0,615
26	$Fe^{3+}, Fe^{2+}   Pt$	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	0,771

## Контрольні запитання

1. Що називають умовним електродним потенціалом?
2. Напишіть і проаналізуйте рівняння Нернста для електродного потенціалу.
3. Які існують електроди порівняння?
4. Від яких параметрів залежить електродний потенціал електродів I-го роду? Газових електродів?
5. Що таке електродний потенціал?
6. У чому особливість електродів II роду?
7. Від яких факторів залежить електродний потенціал електродів II роду?
8. Як можна експериментальним шляхом визначити електродний потенціал?
9. За допомогою яких приладів вимірюють ЕРС гальванічних елементів? Які переваги має компенсаційний метод вимірювання ЕРС?
10. Для чого потрібний солевий місток? Як вибрати електроліт для солевого містка?
11. Чим зумовлена наявність дифузійного потенціалу на межі розділу двох розчинів?
12. Що таке хімічний гальванічний елемент?
13. Що таке концентраційний гальванічний елемент?
14. На якому принципі побудований ряд напруги?
15. Від яких параметрів залежить ЕРС хімічного гальванічного елементу?
16. Як, змінюючи концентрації електролітів, збільшити (зменшити) ЕРС елемента Якобі-Даніеля?
17. У яких умовах ЕРС гальванічного елемента дорівнює стандартному значенню? Чи є відмінність у цих умовах і умовах для стандартного значення окремого електрода?



## БАГАТОВАРІАНТНІ ЗАВДАННЯ ДО ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ № 13

### ВАРІАНТ 1

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 і 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елемента, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + 2\text{Hg}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

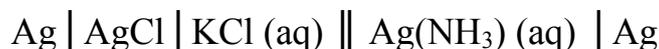
Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
ZnSO <sub>4</sub>	0,700	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,15	0,104	0,063

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
2	$\text{Hg}   \text{Hg}_2\text{SO}_4   \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0,615

**Контрольні запитання до роботи 13/01**

1. Визначити ЕРС ланцюга при  $T = 298\text{K}$ :



$$c_1 = 1,0 \text{ m} \quad c_2 = 0,01 \text{ m}$$

якщо  $E_0(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}) = 0,222 \text{ В}$ ;  $E_0(\text{Ag}(\text{NH}_3) | \text{Ag}) = 0,799 \text{ В}$ .

Середні коефіцієнти активності  $\gamma_+$  ( $\text{KCl}$ ) = 0,604 і ( $\text{Ag}(\text{NH}_3)$ ) = 0,807.

2. Чи впливає і як присутність сторонніх індиферентних іонів на потенціал електроду першого роду?

3. Що таке концентраційний гальванічний елемент?

## ВАРІАНТ 2

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елемента, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{ZnCl}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{Zn}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$\text{ZnCl}_2$	0,880	0,840	0,770	0,710	0,640	0,560	0,515	0,462	0,394
$\text{MgSO}_4$	–	–	–	–	–	–	0,150	0,108	0,068

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0, \text{В}$
1	$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	– 0,763
2	$\text{Mg}^{2+}   \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$	– 2,363

### Контрольні запитання до роботи 13/02

1. Яку роль виконує елемент Вестона при вимірюванні ЕРС гальванічного елементу?
2. Що станеться, якщо помістити пластинку Zn в розчин CuSO<sub>4</sub>? Записати електродну реакцію.
3. Визначити добуток розчинності ДР (AgBr) при  $T = 323\text{K}$ , якщо при цій температурі стандартні потенціали  $E_0(\text{Ag} | \text{AgBr} | \text{KBr}) = 0,046\text{ V}$  і  $E_0(\text{Ag} | \text{Ag}^+) = 0,749\text{ V}$ .

### ВАРІАНТ 3

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298K. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

### Електродна реакція: $\text{Pb} + 2\text{AgBr} \rightarrow \text{PbBr}_2 + 2\text{Ag}$

#### Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
AgNO <sub>3</sub>	–	–	0,925	0,897	0,86	0,793	0,734	0,657	0,536
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,880	0,840	0,760	0,690	0,600	0,460	0,370	0,270	0,170

## Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	Pb   PbBr <sub>2</sub>   Br <sup>-</sup>	PbBr <sub>2</sub> + 2e → Pb + 2 Br <sup>-</sup>	- 0,284
2	Ag   AgBr   Br <sup>-</sup>	AgBr + e → Ag + Br <sup>-</sup>	0,071

### Контрольні запитання до роботи 13/03

1. Яким тепловим ефектом супроводжується робота елемента Данієля-Якобі?
2. Що являє собою дифузійний потенціал, як його виміряти, як його можна усунути в експерименті?
3. Чим визначається знак електродних потенціалів в концентраційному гальванічному елементі? Привести приклади.

### ВАРІАНТ 4

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елемента, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

### Електродна реакція: Fe + CuCl<sub>2</sub> → FeCl<sub>2</sub> + Cu

#### Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
CdCl <sub>2</sub>	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,161	0,101
FeCl <sub>2</sub>	0,890	0,860	0,800	0,750	0,700	0,620	0,520	0,470	0,450

## Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Fe}^{2+}   \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Fe}$	- 0,440
2	$\text{Cu}^{2+}   \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Cu}$	0,337

### Контрольні запитання до роботи 13/06

1. Записати електрохімічний ланцюг гальванічного елементу Данієля-Якобі. Вказати місця виникнення стрибків потенціалів.
2. У яких умовах ЕРС гальванічного елементу дорівнює стандартному значенню? Чи є відмінність у цих умовах і умовах для стандартного значення окремого електрода?
3. Стандартний електродний потенціал срібного електрода при  $T = 298\text{K}$  дорівнює  $E^0 = +0,799$  В. Як буде заряджена (позитивно або негативно) поверхня металевого срібла, якщо його опустити в розчин, який містить іони срібла?

### ВАРІАНТ 5

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц.-ан	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц.-кат	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{Zn} + 2\text{AgCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$**

### Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

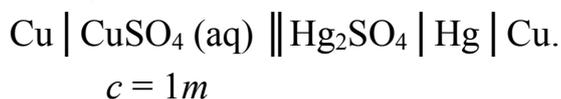
Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
KNO <sub>3</sub>	0,965	0,951	0,927	0,898	0,862	0,799	0,739	0,663	0,545
ZnCl <sub>2</sub>	0,880	0,840	0,770	0,710	0,640	0,560	0,515	0,462	0,394

### Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	Zn <sup>2+</sup>   Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e → Zn	-0,763
2	Ag   AgCl   Cl <sup>-</sup>	AgCl + e → Ag + Cl <sup>-</sup>	0,222

### Контрольні запитання до роботи 13/05

1. Користуючись даними довідника, розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС гальванічного елементу:



2. Чи можна обчислити ЕРС гальванічного елементу з теплового ефекту реакції, яка протікає в ньому?

3. Стандартний електродний потенціал літійового електроду при  $T = 298\text{K}$  дорівнює  $E^0 = -3,045\text{ В}$ . Як буде заряджена (позитивно чи негативно) поверхня металевого літію, якщо його опустити в розчин, який містить іони літію?

### ВАРІАНТ 6

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{Cd} + 2\text{AgCl} \rightarrow \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

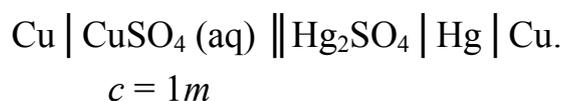
Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$\text{CdCl}_2$	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,161	0,101

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Cd}^{2+}   \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
2	$\text{Ag}   \text{AgCl}   \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222

### Контрольні запитання до роботи 13/06

1. Користуючись даними довідника розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС гальванічного елемента:



- Чи можна обчислити ЕРС гальванічного елемента з теплового ефекту реакції, яка протікає в ньому?
- Записати основне рівняння термодинаміки хімічної гальванічного елемента.

### ВАРІАНТ 7

- За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.
- За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
- Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{CdCl}_2 + \text{Pb}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$\text{CdCl}_2$	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,161	0,101

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0, \text{В}$
1	$\text{Cd}^{2+}   \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
2	$\text{Pb}   \text{PbCl}_2   \text{Cl}^-$	$\text{PbCl}_2 + 2e \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0,268

**Контрольні запитання до роботи 13/07**

1. Нехтуючи дифузійним потенціалом, порівняти за величиною ЕРС наступних гальванічних елементів, взятих при однаковій температурі:



$$c_1 = 0,1 \text{ м} \quad c_2 = 0,01 \text{ м}$$



$$c_1 = 1,0 \text{ м} \quad c_2 = 0,1 \text{ м}$$

2. У чому полягає експериментальний метод визначення нормального електродного потенціалу металу?

3. Дати визначення поняття умовного електродного потенціалу? Як його визначити?

**ВАРІАНТ 8**

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц.-ан	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц.-кат	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{Ag} + 1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{AgCl} + \text{Hg}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,869	0,816	0,77	0,718	0,649

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0, \text{В}$
1	$\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
2	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^-$	$1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$	0,268

**Контрольні запитання до роботи 13/08.**

1. Яка ЕРС ланцюга, складеного з Ag і Cu електродів, занурених у розчини їх азотнокислих розчинів з відношенням концентрацій 1:10, відповідно? Використовувати дані довідника.

2. Привести приклади хімічного гальванічного елементу і пояснити принцип його роботи.

3. Проаналізувати рівняння Нернста для електродного потенціалу.

**ВАРІАНТ 9**

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц.-ан	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц.-кат	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{AgNO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{Ag} + \text{HNO}_3$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$\text{AgNO}_3$	–	–	0,925	0,897	0,86	0,793	0,734	0,657	0,536
$\text{HNO}_3$	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,791	0,754	0,720

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0, \text{В}$
1	$\text{H}^+   \text{H}_2$	$\text{H}^+ + e \rightarrow 1/2 \text{H}_2$	0,000
2	$\text{Ag}^+   \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	0,799

**Контрольні запитання до роботи 13/09**

1. Які фактори впливають на величину електродного потенціалу? За якою формулою можна її розрахувати?
2. Яким тепловим ефектом супроводжується робота ланцюга з негативним температурним коефіцієнтом?
3. При  $T = 298\text{K}$  потенціал мідного електроду при  $a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,005$  дорівнює  $E(\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}) = +0,269 \text{В}$ . Обчислити стандартний потенціал мідного електроду.

**ВАРІАНТ 10**

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 + 2\text{Hg}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
ZnCl <sub>2</sub>	0,880	0,840	0,770	0,710	0,640	0,560	0,515	0,462	0,394

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	- 0,763
2	$\text{Hg}   \text{Hg}_2\text{Cl}_2   \text{Cl}^-$	$1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$	0,268

**Контрольні запитання до роботи 13/10**

1. У гальванічному елементі протікає реакція в бік збільшення газоподібних продуктів з конденсованих вихідних речовин. Чи впливає і як збільшення зовнішнього тиску на величину ЕРС?

2. Для яких гальванічних елементів величина ЕРС не залежить від величин стандартних електродних потенціалів? Привести приклади.

3. Розрахувати  $E^0$  ( $\text{Ag} | \text{AgI} | \text{KI}$ ) при  $T = 298\text{K}$ , якщо при цій температурі додаток розчинності ДР ( $\text{AgI}$ ) =  $8,1 \cdot 10^{-16}$ , а  $E^0$  ( $\text{Ag} | \text{Ag}^+$ ) = + 0,799 В.

## ВАРІАНТ 11

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{Pb} + 2\text{AgCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$**

### Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,875	0,83	0,796	0,767	0,757

### Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0, \text{В}$
1	$\text{Pb}^{2+}   \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + e \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
2	$\text{Ag}   \text{AgCl}   \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222

## Контрольні запитання до роботи 13/11

1. Яким тепловим ефектом супроводжується робота ланцюга з позитивним температурним коефіцієнтом
2. ЕРС гальванічного елементу як функція температури виражається рівнянням  $E = A + B\Delta T$ . Виведіть рівняння для розрахунку  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  і  $\Delta H$  при температурі  $T$ .
3. Напишіть рівняння Нернста для хлорного електроду.

## ВАРІАНТ 12

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц.-ан	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц.-кат	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

### Електродна реакція: $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Br}_2 \rightarrow \text{PbBr}_2 + 2\text{Hg}$

#### Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

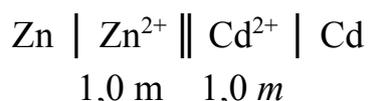
Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
HBr	0,966	–	0,93	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,789

#### Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Pb} \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Br}^-$	$\text{PbBr}_2 + 2e \rightarrow \text{Pb} + 2 \text{Br}^-$	– 0,284
2	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Br}_2 \mid \text{Br}^-$	$1/2 \text{Hg}_2\text{Br}_2 + e \rightarrow \text{Hg} + \text{Br}^-$	0,140

### Контрольні запитання до роботи 13/12

1. Розрахувати ЕРС ланцюга на підставі величин електродних потенціалів:



$$E^0(\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}) = -0,763 \text{ В}, E^0(\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+}) = -0,403 \text{ В}.$$

Який з електродів буде негативним полюсом?

2. Чи можливий електрохімічний ланцюг, який здійснює роботу виключно за рахунок поглинання теплоти з навколишнього середовища? Які параметри такого ланцюга?

3. Як впливає температура на ЕРС гальванічного елементу? Привести приклади.

### ВАРІАНТ 13

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$\text{CuSO}_4$	0,74	–	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062
$\text{ZnSO}_4$	0,700	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,15	0,104	0,063

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	– 0,763
2	$\text{Cu}^{2+}   \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	0,337

### Контрольні запитання до роботи 13/13

1. Чи буде протікати у водному розчині при  $T = 298\text{K}$  реакція з рівняння:  $\text{Ag}^0 + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$ , якщо активності  $a_{\text{Ag}^+} = 1$ ,  $a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1$ ,  $a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,01$ ? Визначити константу рівноваги цієї реакції при  $T = 298\text{K}$  за даними довідника.
2. Як в лабораторній роботі проводиться визначення нормального потенціалу  $\text{Cu}$  електроду? Записати ланцюг.
3. Чи включає ЕРС ланцюга контактну різницю потенціалів?

### ВАРІАНТ 14

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура  $298\text{K}$ . Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц.ан	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц.кат	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

### Електродна реакція: $\text{Zn} + \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Ni}$

#### Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$\text{NiSO}_4$	–	–	–	–	–	–	0,150	0,105	0,063
$\text{ZnSO}_4$	0,700	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,15	0,104	0,063

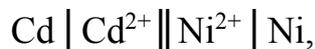
#### Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	– 0,763
2	$\text{Ni}^{2+}   \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	– 0,250

### Контрольні запитання до роботи 13/14

1. Що означає термін «стандартний потенціал даного електроду»? Від чого він залежить? Що таке електрохімічний ряд напруги?

2. Визначити ЕРС елементу



якщо активності іонів нікелю і кадмію в розчинах дорівнюють 1 і  $E^0(\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+}) = -0,403 \text{ В}$ ,  $E^0(\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+}) = -0,250 \text{ В}$ .

3. У чому суть компенсаційного методу вимірювання ЕРС?

### ВАРІАНТ 15

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{К}$  ЕРС для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц.ан	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц.кат	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

### Електродна реакція: $\text{Ni} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{Cu}$

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{К}$

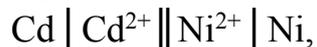
Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
NiSO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	–	0,150	0,105	0,063
CuSO <sub>4</sub>	0,74	–	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0, \text{В}$
1	$\text{Ni}^{2+} \mid \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
2	$\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Cu}$	0,337

### Контрольні запитання до роботи 13/15

1. За якою ознакою ви можете визначити наявність електроду другого роду в гальванічному ланцюгу?
2. Що означає термін «стандартний потенціал даного електроду»? Від чого він залежить?
3. Визначити ЕРС елементу



якщо активності іонів нікелю і кадмію в розчинах рівні  $a = 1$ ;  $E^0$  ( $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+}$ ) =  $-0,403$  В,  $E^0$  ( $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+}$ ) =  $-0,250$  В.

### ВАРІАНТ 16

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

### Електродна реакція: $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{Br}_2 \rightarrow \text{ZnBr}_2 + 2\text{Hg}$

#### Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

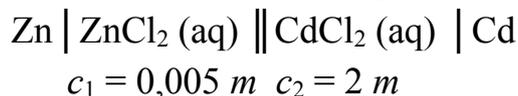
Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
ZnBr <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–	0,547	0,510	0,511

#### Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	$-0,763$
2	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Br}_2 \mid \text{Br}^-$	$1/2 \text{Hg}_2\text{Br}_2 + e \rightarrow \text{Hg} + \text{Br}^-$	$0,140$

### Контрольні запитання до роботи 13/16

1. За якою ознакою ви можете визначити наявність окисно-відновлюваного електроду в гальванічному ланцюзі?
2. Чим визначається точність вимірювання ЕРС за допомогою потенціометра, вольтметра? Обґрунтувати відповідь.
3. При  $T = 298\text{K}$  обчислити ЕРС елемента:



Стандартні електродні потенціали відповідно:  $E^0 (\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+}) = -0,402 \text{ В}$ ;  $E^0 (\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}) = -0,763 \text{ В}$ . Середні коефіцієнти активності в розчинах зазначених концентрацій  $\gamma_+ (\text{CdCl}_2) = 0,044$  і  $\gamma_+ (\text{ZnCl}_2) = 0,77$ . Чи можливо за рахунок зміни концентрацій іонів кадмію та цинку в розчинах змінити напрямок струму в елементі?

### ВАРІАНТ 17

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елемента, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц.-ан	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц.-кат	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001



Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$\text{AgNO}_3$	–	–	0,925	0,897	0,86	0,793	0,734	0,657	0,536
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,880	0,840	0,770	0,710	0,640	0,545	0,485	0,426	0,363

## Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Ag}^+   \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	0,799
2	$\text{Ca}^{2+}   \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ca}$	-2,866

### Контрольні запитання до роботи 13/17

1. Як в лабораторній роботі проводиться визначення нормального потенціалу Zn електроду? Який електричний ланцюг при цьому використовується?
2. У чому полягає сенс електролітичного рафінування металів?
3. Які існують електроди порівняння?

### ВАРІАНТ 18

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елемента, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц.-ан	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц.-кат	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

### Електродна реакція: $\text{Pb} + 2\text{KNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{K}$

#### Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$\text{KNO}_3$	0,965	0,951	0,927	0,898	0,862	0,799	0,739	0,663	0,545
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,880	0,840	0,760	0,690	0,600	0,460	0,370	0,270	0,170

## Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$K^+   K$	$K^+ + e \rightarrow K$	- 2, 925
2	$Pb^{2+}   Pb$	$Pb^{2+} + e \rightarrow Pb$	- 0,126

### Контрольні запитання до роботи 13/18

1. Від яких параметрів залежить електродний потенціал металів? Газів?
2. Яка термодинамічна умова відсутності заряду на поверхні металу, зануреного в розчин своєї солі?
3. Як можна експериментальним шляхом визначити величину електродного потенціалу?

### ВАРІАНТ 19

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298K$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $Pb + Hg_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2Hg$**

### Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298K$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,83	0,757	0,639	0,544	0,453	0,34	0,265	0,209	0,156

## Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	Pb   PbSO <sub>4</sub>   SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PbSO <sub>4</sub> + 2e → Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	- 0,359
2	Hg   Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2e → 2Hg + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,615

### Контрольні запитання до роботи 13/19

1. Від яких факторів залежить електродний потенціал електродів II роду?

2. Скласти елемент, в якому протікає наступна хімічна реакція:



3. Обчислити ЕРС гальванічного елементу



$$c = 0,01 \text{ м}$$

якщо середній коефіцієнт активності ZnCl<sub>2</sub> дорівнює 0,71, а стандартні потенціали електродів  $E^0_{(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})} = - 0,763 \text{ В}$  і  $E^0_{(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-)} = + 0,222 \text{ В}$ .

### ВАРІАНТ 20

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{К}$  ЕРС для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $1/2\text{H}_2 + 1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Hg}$**

## Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,875	0,83	0,796	0,767	0,757

## Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{H}^+   \text{H}_2$	$\text{H}^+ + e \rightarrow 1/2 \text{H}_2$	0,000
2	$\text{Hg}   \text{Hg}_2\text{Cl}_2   \text{Cl}^-$	$1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$	0,268

### Контрольні запитання до роботи 13/20

1. Що станеться, якщо в елементі Даніеля-Якобі прибрати розділову перегородку, перемішати розчини  $\text{ZnSO}_4$  (1*m*) і  $\text{CuSO}_4$  (1*m*), а потім спробувати виміряти ЕРС за допомогою потенціометра?
2. Які гальванічні елементи називаються концентраційними без переносу і з переносом? Привести приклади.
3. Чи може ЕРС гальванічного елемента бути негативною величиною? Обґрунтувати відповідь.

### ВАРІАНТ 21

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елемента, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц.ан	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц.кат	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{Pb} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2$**

## Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

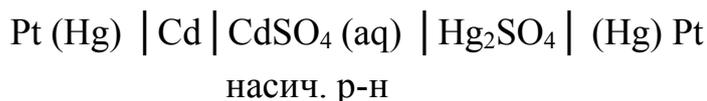
Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,875	0,83	0,796	0,767	0,757

## Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Pb}^{2+}   \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + e \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
2	$\text{Cl}_2   \text{Cl}^-$	$1/2 \text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}^-$	1,360

## Контрольні запитання до роботи 13/21

1. Для чого в гальванічному елементі Даніеля-Якобі використовують сольовий місток?
2. Схема нормального елемента Вестона:



Записати електродні реакції і визначити ЕРС.

3. Гальванічний елемент здійснює електричну роботу без зміни внутрішньої енергії. Який знак в цьому випадку має температурний коефіцієнт ЕРС?

## ВАРІАНТ 22

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елемента, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{Ag} + 1/2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{AgCl}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

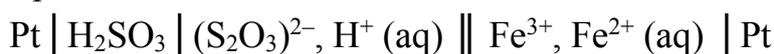
Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,869	0,816	0,77	0,718	0,649

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
2	$\text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^-$	$1/2 \text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}^-$	1,360

**Контрольні запитання до роботи 13/22**

1. Для електрохімічної схеми



записати електродні реакції і визначити ЕРС.

2. Записати схеми електродів, оборотних по відношенню до катіонів (аніонів).

3. Для чого застосовують процедуру амальгамування електродів?

**ВАРІАНТ 23**

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

### Електродна реакція: $\text{Pb} + \text{HgO} \rightarrow \text{PbO} + \text{Hg}$

#### Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

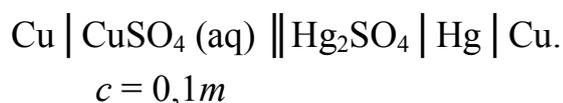
Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
NaOH	–	–	–	0,905	0,871	0,818	0,766	0,727	0,690

#### Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Pb} \mid \text{PbO} \mid \text{OH}^-$	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	– 0,578
2	$\text{Hg} \mid \text{HgO} \mid \text{OH}^-$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098

### Контрольні запитання до роботи 13/23

1. У чому особливість електродів II роду?
2. За даними довідника розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС гальванічного елемента:



3. Для чого потрібний соляної місток? Як вибрати електроліт для соляного містка?

### ВАРІАНТ 24

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298K. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елемента, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $2\text{Al} + 3\text{ZnCl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Zn}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$\text{AlCl}_3$	–	–	–	–	–	0,447	0,337	0,305	0,331
$\text{ZnCl}_2$	0,880	0,840	0,770	0,710	0,640	0,560	0,515	0,462	0,394

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Al}^{3+}   \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$	– 1,662
2	$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	– 0,763

### Контрольні запитання до роботи 13/24

1. Нехтуючи дифузійним потенціалом, порівняти за величиною ЕРС наступних гальванічних елементів, взятих при однаковій температурі:



$$c_1 = 0,1m \quad c_2 = 0,01m$$



$$c_1 = 1,0m \quad c_2 = 0,1m$$

2. За якою ознакою ви можете визначити наявність електроду першого роду в гальванічному елементі?

3. ЕРС ланцюга, складеного з насиченого каломельного електроду (праворуч) і водневого електроду з тиском водню 1 атм, дорівнює  $E = 0,337$  В. Визначте рН розчину електроліту в водневому електроді. ( $E^0_{\text{нас кал}} = 0,2415$  В).

### ВАРІАНТ 25

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елемента, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц.-ан	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц.-кат	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{AgCl} + 1/2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ag} + \text{HCl}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,875	0,83	0,796	0,767	0,757

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{H}^+   \text{H}_2$	$\text{H}^+ + e \rightarrow 1/2 \text{H}_2$	0,000
2	$\text{Ag}   \text{AgCl}   \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222

**Контрольні запитання до роботи 13/25**

1. Розрахувати  $E^0_{(\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl})}$  при  $T = 298\text{K}$ , якщо при цій температурі додаток розчинності ДР ( $\text{AgCl}$ ) =  $1,75 \cdot 10^{-10}$ , а  $E^0_{(\text{Ag} | \text{Ag}^+)}$  = + 0,799 В.

2. Чим зумовлена наявність дифузійного потенціалу (||) на межі розділу двох розчинів?

3. Який елемент називають хімічним гальванічним елементом?

**ВАРІАНТ 26**

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{Mg} + \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{Ni}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

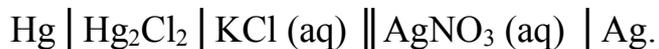
Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
NiSO <sub>4</sub>							0,150	0,105	0,063
MgSO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	–	0,150	0,108	0,068

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	Ni <sup>2+</sup>   Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2 e → Ni	– 0,250
2	Mg <sup>2+</sup>   Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e → Mg	– 2, 363

**Контрольні запитання до роботи 13/26**

1. Який електрод в концентраційній схемі вважають позитивним?
2. При  $T = 298\text{K}$  ЕРС електрохімічного елементу  $E = 0,396\text{ В}$ .



$$c_1 = 0,1\text{ м} \quad c_2 = 0,1\text{ м}$$

Визначити стандартний електродний потенціал срібного електроду, якщо середній коефіцієнт активності в 0,1 м розчині AgNO<sub>3</sub> дорівнює 0,734, а потенціал децимолярного каломельного електроду  $E$  (Hg | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> | KCl (aq)) = 0,336 В.

3. Записати нормальний потенціал хлорсрібного електроду.

## ВАРІАНТ 27

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

### Електродна реакція: $\text{FeCl}_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} + \text{ZnCl}_2$

#### Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$\text{FeCl}_2$	0,890	0,860	0,800	0,750	0,700	0,620	0,520	0,470	0,450
$\text{ZnCl}_2$	0,880	0,840	0,770	0,710	0,640	0,560	0,515	0,462	0,394

#### Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Fe}^{2+}   \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
2	$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	-0,763

### Контрольні запитання до роботи 13/27

1. В елементі Даніеля-Якобі звичайного типу  $\text{Cu}$  має по відношенню до  $\text{Zn}$  позитивний заряд. Чи можлива зміна знаку ЕРС?
2. Записати рівняння хімічної реакції, розрахувати зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу  $\Delta G$  і константу рівноваги  $K_d$ , елементу



якщо при  $T = 298\text{K}$   $E = 0,313 \text{ В}$ .

3. Для чого потрібний соляний місток? Як вибрати електроліт для соляного містка?

### ВАРІАНТ 28

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298K. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Na} \rightarrow \text{Hg} + 2\text{NaOH}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
NaOH	–	–	–	0,905	0,871	0,818	0,766	0,727	0,690

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0, \text{В}$
1	$\text{Na}^+   \text{Na}$	$\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$	– 2,714
2	$\text{Hg}   \text{HgO}   \text{OH}^-$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098

### Контрольні запитання до роботи 13/28

1. Чи впливає і як присутність сторонніх іонів потенціал каломельного електроду?

2. Чи можлива зміна знаку ЕРС в мідно–срібному елементі?

3. Для гальванічного елементу, що працює в оборотних умовах, ЕРС при  $T_2 = 298\text{K}$  більше, ніж при  $T_1 = 273\text{K}$ . Цей елемент працює з виділенням або поглинанням тепла?

### ВАРІАНТ 29

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298K. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц.ан	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц.кат	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{K} + \text{AgI} \rightarrow \text{KI} + \text{Ag}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
KI	0,952	–	0,928	0,903	0,872	0,820	0,778	0,733	0,676

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Ag}   \text{AgI}   \Gamma^-$	$\text{AgI} + e \rightarrow \text{Ag} + \Gamma^-$	- 0,152
2	$\text{K}^+   \text{K}$	$\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}$	- 2, 925

### Контрольні запитання до роботи 13/29

1. За допомогою яких приладів вимірюють ЕРС гальванічних елементів? Які переваги має компенсаційний метод вимірювання ЕРС?

2. Розрахувати ЕРС ланцюга на основі величин електродних потенціалів:



$$c_{\text{Zn}^{2+}} = 1,0 \text{ м} \quad c_{\text{Cd}^{2+}} = 1,0 \text{ м}$$

$$E^0 (\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}) = -0,763 \text{ В}, \quad E^0 (\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+}) = -0,403 \text{ В}.$$

Який з електродів буде негативним полюсом?

3. Від яких параметрів залежить ЕРС хімічного гальванічного елементу?

### ВАРІАНТ 30

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елементу.

2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{К}$  ЕРС для зазначених концентрацій.

3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 1 та 2. Дифузійні потенціали не враховувати.

4. У таблиці наведені концентрації аніона і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елементу, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц.ан	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц.кат	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{CdCl}_2 + 2\text{К} \rightarrow \text{Cd} + 2\text{КCl}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{К}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$\text{CdCl}_2$	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,161	0,101
$\text{KCl}$	0,965	0,952	0,927	0,902	0,869	0,816	0,77	0,718	0,649

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e} \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
2	$\text{K}^+ \mid \text{K}$	$\text{K}^+ + \text{e} \rightarrow \text{K}$	-2,925

### Контрольні запитання до роботи 13/30

1. Як, змінюючи концентрації електролітів, збільшити (зменшити) ЕРС елемента Якобі-Даніеля?
2. В яких умовах ЕРС гальванічного елемента дорівнює стандартному значенню? Чи є відмінність у цих умовах і умовах для стандартного значення окремого електроду?
3. За даними довідника розрахувати при  $T = 298\text{K}$  ЕРС гальванічного елемента

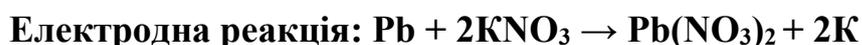


### ВАРІАНТ 31

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$   $E$  для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298K. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 2 та 3. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці 1 наведені концентрації аніону і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елемента, що працює за рахунок наведеної реакції.

Таблиця 7

конц.-ан	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц.-кат	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001



Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$\text{KNO}_3$	0,965	0,951	0,927	0,898	0,862	0,799	0,739	0,663	0,545
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,880	0,840	0,760	0,690	0,600	0,460	0,370	0,270	0,170

## Додаток 2

№п/п	Електро́д	Реакція	$E^0$ , В
1	$K^+   K$	$K^+ + e \rightarrow K$	- 2, 925
2	$Pb^{2+}   Pb$	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	- 0, 126

### Контрольні запитання до роботи 13/31

1. Визначити потенціал алюмінієвого електроду у водному розчині  $AlCl_3$  при  $C_{AlCl_3} = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\gamma_{\pm} = 0,447$ ,  $E^0 = - 1,662$  В.
2. ЕРС гальванічного елемента як функція температури виражається рівнянням  $E = A + B\Delta T$ . Вивести рівняння для розрахунку  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  і  $\Delta H$  при температурі  $T$ .
3. Напишіть рівняння Нернста для хлорного електроду і поясніть, як впливає тиск на його потенціал.

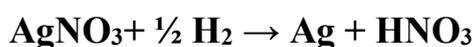
### ВАРІАНТ 32

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298K$   $E$  для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 2 та 3. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці 1 наведені концентрації аніону і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елемента, що працює за рахунок наведеної реакції.

#### Таблиця 7

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

### Електродна реакція



## Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
AgNO <sub>3</sub>	–	–	0,925	0,897	0,86	0,793	0,734	0,657	0,536
HNO <sub>3</sub>	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,791	0,754	0,720

## Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	H <sup>+</sup>   H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup> + e → 1/2 H <sub>2</sub>	0,000
2	Ag <sup>+</sup>   Ag	Ag <sup>+</sup> + e → Ag	0,799

## Контрольні запитання до роботи 13/32

1. В елементі Даніеля-Якобі звичайного типу Cu має по відношенню до Zn позитивний заряд. Чи можлива зміна знаку ЕРС?
2. Визначити середній іонний коефіцієнт активності іону в розчині NaBr.
3. Визначити добуток розчинності ДР (AgBr) при  $T = 323\text{K}$ , якщо при цій температурі стандартні потенціали  $E_0(\text{Ag} | \text{AgBr} | \text{KBr}) = 0,046 \text{ В}$  і  $E_0(\text{Ag} | \text{Ag}^+) = 0,749 \text{ В}$ .

## ВАРІАНТ 33

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$   $E$  для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 2 та 3. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці 1 наведені концентрації аніону і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елемента, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц.-ан	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц.-кат	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

## Електродна реакція: $\text{ZnCl}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{Zn}$

### Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
ZnCl <sub>2</sub>	0,880	0,840	0,770	0,710	0,640	0,560	0,515	0,462	0,394
MgSO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	–	0,150	0,108	0,068

### Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	Zn   Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 2e → Zn	– 0,763
2	Mg   Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> + 2e → Mg	– 2,363

## Контрольні запитання до роботи 13/33

1. Визначити середній іонний коефіцієнт активності в 0,01 М розчині Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.
2. При  $T = 298\text{K}$   $E^0 (\text{Mg} | \text{Mg}^{2+}) = -2,363 \text{ В}$ , при  $a_{\text{Mg}^{2+}} = 0,002$  моль/дм<sup>3</sup>). Обчислити потенціал магнієвого електроду при  $C = 0,2$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\gamma_{\pm} = 0,108$ .
3. Напишіть і проаналізуйте рівняння Нернста для електродного потенціалу.

## ВАРІАНТ 34

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$   $E$  для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 2 та 3. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці 1 наведені концентрації аніону і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елемента, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

### Електродна реакція: $\text{Ag} + 1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{AgCl} + \text{Hg}$

#### Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,869	0,816	0,77	0,718	0,649

#### Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Ag}   \text{AgCl}   \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
2	$\text{Hg}   \text{Hg}_2\text{Cl}_2   \text{Cl}^-$	$1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$	0,268

### Контрольні запитання до роботи 13/34.

1. Які фактори впливають на величину електродного потенціалу? За якою формулою можна її розрахувати?
2. Яким тепловим ефектом супроводжується робота ланцюга з негативним температурним коефіцієнтом?
3. При  $T = 298\text{K}$   $E(\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}) = +0,269\text{ В}$  при  $a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,005$ .  
Обчислити стандартний потенціал мідного електроду.

### ВАРІАНТ 35

1. За рівнянням сумарної іонної реакції записати схему гальванічного елемента.
2. За рівнянням Нернста розрахувати при  $T = 298\text{K}$   $E$  для зазначених концентрацій.
3. Концентрації електролітів надані у моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атмосфері. Температура 298K. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали взяти відповідно з додатків 2 та 3. Дифузійні потенціали не враховувати.
4. У таблиці 1 наведені концентрації аніону і катіона, відповідно, для них і розрахувати електродні потенціали гальванічного елемента, що працює за рахунок наведеної реакції.

конц. <sub>ан</sub>	0,001	0,002	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
конц. <sub>кат</sub>	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001

**Електродна реакція:  $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{CdCl}_2 + \text{Pb}$**

Додаток 1

Коефіцієнти активності  $\gamma_+$  сильних електролітів при  $T = 298\text{K}$

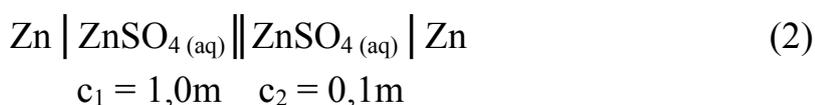
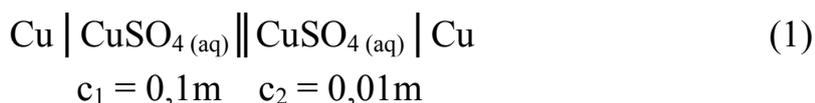
Електроліт	Концентрація, моль/1000 г води								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
$\text{CdCl}_2$	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,161	0,101

Додаток 2

№п/п	Електрод	Реакція	$E^0$ , В
1	$\text{Cd}^{2+}   \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
2	$\text{Pb}   \text{PbCl}_2   \text{Cl}^-$	$\text{PbCl}_2 + 2e \rightarrow \text{Pb} + 2 \text{Cl}^-$	-0,268

**Контрольні запитання до роботи 13/35**

1. У чому полягає експериментальний метод визначення нормального електродного потенціалу металу?
2. Що називається умовним значенням електродного потенціалу?
3. Нехтуючи дифузійним потенціалом, порівняти за величиною ЕРС наступних гальванічних елементів, взятих при однаковій температурі:



ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 14  
**ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ  $K_{д,c}$  СЛАБКОЇ  
КИСЛОТИ**

*Мета роботи* – визначити залежності питомої  $\kappa_c$  та еквівалентної  $\lambda_c$  електропровідності від концентрації розчину ( $c$ ) слабкого електроліту і на підставі отриманих результатів обчислити константу дисоціації  $K_{д,c}$ , значення  $pK$ ,  $\lambda_0$ , а також стандартні термодинамічні функції  $\Delta G_d^0$ ,  $\Delta H_d^0$ ,  $\Delta S_d^0$ .

*Теоретичні відомості*

У розчинах електролітів перенесення електрики здійснюється іонами, причому кількісно здатність електроліту проводити електричний струм характеризується величиною питомої електропровідності  $\kappa_c$ , ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ), зворотної питомому опору,  $\rho$ , ( $\text{Ом} \cdot \text{м}$ )

$$\kappa_c = \frac{1}{\rho}, (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}). \quad (14.1)$$

Питома електропровідність і питомий опір залежать від температури, причому підвищення температури збільшує електропровідність і зменшує опір розчинів електролітів, тому електропровідність розчинів виміряють при постійній температурі. Питома електропровідність розчину електроліту розраховують за встановленим дослідним шляхом опором  $R_c$  та об'ємом електроліту, що знаходиться між електродами:

$$R_c = \rho \left( \frac{l}{S} \right), (\text{Ом}). \quad (14.2)$$

Оскільки силові лінії в електричному полі розподіляються нерівномірно в залежності від форми, розмірів і взаємного розташування електродів, то і густина струму в різних перетинах розчину не однакова. Величину  $\left( \frac{l}{S} \right)$ , яку називають сталою електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  ( $\text{м}^{-1}$ ), знаходять експериментально. Вона

показує, у скільки разів опір об'єму розчину електроліту, вимірний у даній комірці, відрізняється від питомого опору. Тому

$$R_c = K_{\text{КОМ}} \rho = \frac{K_{\text{КОМ}}}{\kappa_c}, \text{ (Ом)}, \quad (14.3)$$

звідки

$$\kappa_c = \frac{K_{\text{КОМ}}}{R_c}, \text{ (Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}\text{)}. \quad (14.4)$$

Звичайно для калібровки використовують розчин 0,01 N KCl, значення  $\kappa_{\text{KCl}}$  для якого беруть з таблиці 14.1, тоді

$$K_{\text{КОМ}} = R_{\text{KCl}} \cdot \kappa_{\text{KCl}}, \text{ (м}^{-1}\text{)}. \quad (14.5)$$

Електропровідність розчинів електролітів залежить від таких факторів:

- 1) природи електроліту та розчинника (в'язкості і діелектричної сталості);
- 2) концентрації іонів;
- 3) заряду та радіусу гідратованих іонів, що визначають швидкості їх руху;
- 4) температури;
- 5) природи і концентрації сторонніх іонів-домішок.

Щоб уникнути електролізу, що викликає якісні та кількісні зміни електроліту, а також поляризації електродів ячейки, електропровідність необхідно вимірювати на змінному струмі (в даній роботі частотою 1000 Гц).

Визначивши експериментально питому електропровідність електроліту  $\kappa_c$  (Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>), можна розрахувати еквівалентну електропровідність:

$$\lambda_c = 1000 \cdot \kappa_c / c, \text{ (Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв}^{-1}\text{)}, \quad (14.6)$$

де  $c$  – концентрація електроліту, (моль-екв·м<sup>-3</sup>);

У нескінченно розведених розчинах еквівалентна електропровідність  $\lambda_c$  досягає межі і від концентрації більше не залежить, тому що в розчинах слабких електролітів настає повна дисоціація ( $\alpha_c = 1$ ), а у розчинах сильних електролітів міжйонна взаємодія зникає. Еквівалентна електропровідність нескінченно розведених розчинів називається електропровідністю при нескінченному розведенні і позначається  $\lambda_0$ , (Ом<sup>-1</sup>·м<sup>2</sup>·моль-екв<sup>-1</sup>).

Відповідно до закону незалежного руху іонів Кольрауша

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-, \quad (14.7)$$

де  $\lambda_0^+$  і  $\lambda_0^-$  – рухливості катіона і аніона, відповідно, при нескінченному розведенні, ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$ ), взяті з довідника (табл. 14.2).

Рухливість  $\lambda^\pm$  пов'язана з абсолютною швидкістю руху іонів  $u_\pm$  ( $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ ) – швидкістю переміщення іонів в електричному полі з градієнтом потенціалу  $= 1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ .

$$\lambda_+ = u_+ F; \lambda_- = u_- F; \lambda_0^+ = u_{0+} F; \lambda_0^- = u_{0-} F, \quad (14.8)$$

де  $F$  – число Фарадея,  $96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$ .

Якщо слабкий електроліт дисоціює за схемою:



то константа рівноваги (дисоціації) має вигляд:

$$K_a = \frac{a_{\text{А}^-} \cdot a_{\text{Н}^+}}{a_{\text{АН}}}, \quad (14.10)$$

де  $a_i$  – активності відповідних компонентів.

Для розчину слабого електроліту з відносно малою концентрацією для розрахунків рівноваги замість активності можна використовувати концентрації:

$$K_{\text{д.с}} = \frac{c_{\text{А}^-} \cdot c_{\text{Н}^+}}{c_{\text{АН}}} = \frac{\alpha_c^2 c}{1 - \alpha_c}, \quad (14.11)$$

де  $\alpha_c$  – ступінь електролітичної дисоціації, що являє собою відношення числа молекул, які розпалися на іони, до вихідного числа розчинених молекул електроліту;  $c$  – концентрація слабого електроліту, ( $\text{моль} \cdot \text{екв} \cdot \text{м}^{-3}$ ).

Оскільки ступінь дисоціації

$$\alpha_c = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}, \quad (14.12)$$

де  $\lambda_c$  – еквівалентна електропровідність розчину даної концентрації  $c$  ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$ );

$\lambda_0$  – еквівалентна електропровідність нескінченно розведеного розчину, то

$$K_{д,с} = \frac{\lambda_c^2 c}{\lambda_0 (\lambda_0 - \lambda_c)}. \quad (14.13)$$

$K_{д,с}$  називають класичною константою дисоціації, умовною константою дисоціації тощо. Вона має постійне значення тільки для дуже розведених розчинів, коли середній іонний коефіцієнт активності  $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ . При всіх інших концентраціях і в присутності в розчині інших електролітів  $K_{д,с}$  – змінна величина на відміну від  $K_{д,а}$ , що не залежить в ізотермічних умовах від концентрації (активності). При введенні в розчин слабого електроліту однойменних іонів рівновага дисоціації порушується і зміщується у напрямку утворення недисоційованих молекул, так що ступінь дисоціації електроліту зменшується.

Рівняння (14.13) можна перетворити у рівняння прямої лінії в координатах  $K_c = f\left(\frac{1}{\lambda_c}\right)$ :

$$c\lambda_c = -K_{д,с} \lambda_0 + K_{д,с} \lambda_0^2 \frac{1}{\lambda_c}. \quad (14.14)$$

Оскільки відповідно до рівняння (14.6),  $c\lambda_c = \alpha_c$ , то

$$\alpha_c = -K_{д,с} \lambda_0 + K_{д,с} \lambda_0^2 \frac{1}{\lambda_c}. \quad (14.15)$$

З лінійної залежності (рис. 12) екстраполяцією можна визначити  $\frac{1}{\lambda_0}$  та  $K_{д,с}$ .

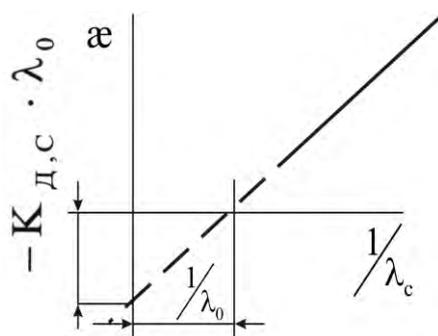


Рисунок 12 – Визначення еквівалентної електропровідності розчину слабого електроліту при нескінченному розведенні і умовної константи дисоціації

Для розрахунків, пов'язаних з дисоціацією кислот, часто зручно користуватися не константою  $K_{д,с}$ , а так званим показником константи дисоціації  $pK$ , що визначається співвідношенням

$$pK = -\lg K_{д,c}. \quad (14.16)$$

Із зростанням  $K_{д,c}$ , тобто збільшенням сили кислоти, значення  $pK$  зменшується. Чим більше  $pK$ , тим слабкіше кислота. У залежності від знака зміни ентальпії ( $\Delta H$ ) при електролітичній дисоціації температурний коефіцієнт константи дисоціації  $K_{д,a}$  – додатна або від’ємна величина. Використовуючи константу дисоціації, розраховують стандартну зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу (або енергії Гіббса)  $\Delta G_{д}^0$  для стандартних умов, в яких  $a_{K^+} = a_{A^-} = a_{KA} = 1$ , за рівнянням:

$$\Delta G_{д}^0 = -RT \ln K_{д,a} = -2,303 RT \lg K_{д,a}, \quad (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}). \quad (14.17)$$

Стандартну зміну ентальпії  $\Delta H_{д}^0$  обчислюють за значеннями  $K_{д,c,T_1}$  і  $K_{д,c,T_2}$ , визначеними при температурах  $T_1$  та  $T_2$ :

$$\Delta H_{д}^0 = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \left( \frac{K_{д,c,T_2}}{K_{д,c,T_1}} \right), \quad (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}). \quad (14.18)$$

Стандартну зміну ентропії  $\Delta S_{д}^0$  обчислюють за отриманими значеннями  $\Delta H_{д}^0$  і  $\Delta G_{д}^0$ :

$$\Delta S_{д}^0 = \frac{\Delta H_{д}^0 - \Delta G_{д}^0}{T}, \quad (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ K}^{-1}). \quad (14.19)$$

У випадку слабких електролітів, знаючи ступінь дисоціації  $\alpha_c$  при різних концентраціях електроліту, можна визначити константу дисоціації  $K_{д,c}$  або знаючи константу дисоціації, можна розрахувати ступінь дисоціації при будь-якій концентрації. Значення константи дисоціації  $K_{д,c}$  залежить від складу розчину. Ця залежність тим слабкіша, чим менша концентрація електроліту (іонів у розчині). Звичайно, користуючись значеннями констант дисоціації  $K_{д,c}$  при різних концентраціях розчинів електроліту, проводять екстраполяцію на нульову концентрацію електроліту.

### *Методика виміру електропровідності*

Вимір електропровідності розчину базується на визначенні величини його опору змінному електричному струму заданої частоти

методом автоматичного врівноваження вимірювального кола за допомогою *автоматичного моста змінного струму* з цифровим відліком Р 5058 (далі АМЗС). Після включення електроживлення внутрішній генератор АМЗС формує синусоїдальну напругу, що подається на об'єкт виміру. У режимі автоматичного запуску починається операція вибору діапазона, після завершення якої відбувається врівноваження АМЗС. На цифровому табло з'являється значення опору об'єкта виміру у виді мантиси з 4-х цифр, коми і позначення:  $\Omega$ – опір в Ом,  $k\Omega$ – опір у КОм ( $1k\Omega = 10^3 \Omega$ ),  $M\Omega$ – опір у МОм ( $1M\Omega = 10^6 \Omega$ ).

Перед виміром АМЗС має бути підготовленим до роботи. У вихідному стані на панелі АМЗС у режимі вимірювання повинні бути натиснутими такі кнопки: 1. Вимір –  $R_{LX,L}$ ; 2. Частота –  $10^3$  Гц; 3. Запуск – АВТ.

Об'єкт виміру підключається до АМЗС за чотиризитатисною схемою. Далі необхідно включити тумблер «МЕРЕЖА» і через 1 хв АМЗС буде готовий до роботи. У режимі роботи з автоматичним запуском необхідно дочекатися стійкої індикації виміру і зафіксувати його. Нестійкі показання свідчать про неякісний контакт при підключенні вимірювальної ячейки.

### *Порядок виконання роботи*

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01 *N* розчину КСІ.

Стандартний розчин КСІ налити у виміту і висушену вимірювальну комірку в строго визначеній, у всіх наступних дослідах однакової кількості (звичайно 2 піпетки по 15-20 мл), помістити в термостат, відрегульований на задану температуру ( $25-50^{\circ}\text{C}$ ), а потім провести вимір опору  $R_{\text{КСІ}}$  за допомогою АМЗС. Про встановлення заданої температури в розчині судять по незмінній величині опору  $R_{\text{КСІ}}$ . Оскільки підвищення температури на  $1^{\circ}\text{C}$  викликає збільшення питомої електропровідності водних розчинів на 2–2,5%, необхідно стежити за постійністю температури. Сталу комірки треба розрахувати за формулою (14.5), дані для  $\alpha_{\text{КСІ}}^{25}$  взяти з таблиці 10.

2. Виміряти електричний опір вихідного розчину електроліту, для чого обполоскати обраним вихідним розчином електроліту комірку, заповнити її об'ємом електроліту, що дорівнює двом стандартним піпеткам, після термостатування виміряти електричний опір електроліту  $R_{HA}$ . Далі розчин вихідної концентрації розбавити у 2 рази, для чого вилити електроліт із ячейки у конус, відібрати 1 піпетку розчину і вилити його у склянку для зливів, до решти розчину додати 1 піпетку дистильованої води. Одержаний розчин заливають у комірку для вимірювання, термостатують і проводять вимірювання опору. Операції розведення послідовно виконати 5 разів, щоразу вимірюючи опір розчину  $R_{HA}$ .

3. Розрахувати питомі електропровідності за формулою (14.20):

$$\kappa_c = \frac{K_{яч.}}{R_{он.}}, \text{ (Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}\text{)} \quad (14.20)$$

Використовуючи  $\kappa_c$ , розрахувати еквівалентні електропровідності  $\lambda_c$  за формулою (14.6), визначити значення  $(1/\lambda_c)$ . Дослідні та розрахункові дані занотувати у таблицю 13.

4. Побудувати графіки залежностей:  $\kappa_c = f(c)_r$ ;  $\lambda_c = f(c)_r$ ;  $\kappa_c = f(1/\lambda_c)_r$ ,  $K_{д,c} = f(c)_r$ .

5. За графіком  $\kappa_c = f(1/\lambda_c)_r$  екстраполяцією встановити значення  $1/\lambda_0$ , що дорівнює відрізку на абсцисі при  $\kappa_c = 0$  і  $(-K_{д,c} \cdot \lambda_0)$ , що дорівнює відрізку на ординаті (див. рис. 12.). Визначення цих параметрів можна провести за методом найменших квадратів.

6. Обчислити  $K_{д,c}^{25}$ ,  $pK^{25}$  і  $\lambda_0^{25}$ , порівняти значення  $\lambda_0^{25}$  з довідниковими даними таблиці 10, а значення  $K_{д,c}^{25}$  і  $pK^{25}$  – з даними таблиці 11.

7. Обчислити за рівняннями (14.17), (14.18), (14.19) стандартні зміни термодинамічних потенціалів при дисоціації  $\Delta G_d^0$ ,  $\Delta H_d^0$ ,  $\Delta S_d^0$  і на основі одержаних значень пояснити особливості дисоціації електроліту, розчин якого було досліджено.

Таблиця 10.

Питома електропровідність водних 0,01N розчинів KCl в інтервалі 0 – 30°C

t, °C	0	5	10	15	20	25	30
-------	---	---	----	----	----	----	----

$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	0,0776	0,0896	0,1020	0,1147	0,1278	0,1413	0,1552
--	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Таблиця 11. Рухливості іонів при 25<sup>0</sup>С,  
 { в інтервалі 15–35<sup>0</sup>С  $\lambda_{\pm}^t = \lambda_{\pm}^{25} [1 + 0.02(t - 25)]$  }

Іон	Рухливість $\lambda_{\pm}^{25}, (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв}^{-1})$
H <sup>+</sup>	349,8
HCOO <sup>-</sup>	54,6
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9
CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup>	39,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	35,8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOO <sup>-</sup>	34,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	32,3

Таблиця 12. Константи дисоціації слабких кислот у водних розчинах

Кислота	$K_{д,c}^{25}$	$K_{д,c}^{45}$	$pK^{25}$
Мурашина HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	3,752
Оцтова CH <sub>3</sub> COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	4,756
Пропіонова C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	$1,34 \cdot 10^{-5}$		4,874
Масляна C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	$1,51 \cdot 10^{-5}$		4,820
Хлороцтова CH <sub>2</sub> ClCOOH	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	2,865
Бензойна C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	$6,14 \cdot 10^{-5}$		4,212

Таблиця 13.

Кислота	$t, ^\circ\text{C}$	$c, \text{МОЛЬ-ЕКВ} \cdot \text{М}^{-3}$	$R_{НА}(\text{ОМ})$	$\kappa_{с}, (\text{ОМ}^{-1} \cdot \text{М}^{-1})$	$\lambda_{с}, (\text{ОМ}^{-1} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{МОЛЬ-ЕКВ}^{-1})$	$1/\lambda_{с}$	$\alpha_{с}$	$K_{д,c}$	$\lambda_{0}, (\text{ОМ}^{-1} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{МОЛЬ-ЕКВ}^{-1})$	$\Delta G_{д}^0, (\text{ДЖ} \cdot \text{МОЛЬ-ЕКВ}^{-1})$	$\Delta H_{д}^0, (\text{ДЖ} \cdot \text{МОЛЬ-ЕКВ}^{-1})$	$\Delta S_{д}^0, (\text{ДЖ} \cdot \text{МОЛЬ-ЕКВ}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

### Приклади розрахунків до ЛР №14

Електропровідність металевого дроту залежить прямо пропорційно від його довжини, зворотно пропорційно від площі

поперечного перерізу та від структури металу (параметрів його кристалічної решітки), тобто

$$R_c = \rho \left( \frac{l}{S} \right).$$

Комірка для виміру електропровідності розчинів має наступний вигляд – судина, в середині якої знаходять два електроди з відомою площею поверхні та на певній відстані один від одного. Для кожної комірки відношення відстані між електродами до їх площі – є величина постійна, і називається константою комірки.

Будь-які кондуктометричні виміри можна проводити, якщо відома константа комірки.

Визначають цю константу, вимірявши опір каліброваного розчину хлориду калію, питома електропровідність якого відома.

Звичайно для калібровки використовують розчин 0.01N KCl, значення  $\kappa_{\text{KCl}}$  для якого беруть з таблиць, тоді

$$K_{\text{ком}} = R_{\text{KCl}} \kappa_{\text{KCl}}, (\text{м}^{-1}).$$

Якщо відома константа комірки, і з допомогою приладу для вимірювання опору розчинів визначено опір розчину с заданою концентрацією ( $R_c$ ), розраховують питому електропровідність за рівнянням:

$$\kappa_c = \frac{K_{\text{ком}}}{R_c}, (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}).$$

Далі розраховуємо молярну електропровідність за рівнянням:

$$\lambda_c = 1000 \cdot \kappa_c / c (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв}^{-1}).$$

Дані про рухливість іонів при нескінченному розведенні наведені нижче:

Іон	Рухливість іонів $\lambda_{\pm}^{25}$ , ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв}^{-1}$ )
H <sup>+</sup>	349,8

HCOO <sup>-</sup>	54,6
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9
CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup>	39,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	35,8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOO <sup>-</sup>	34,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	32,3

Рухливості іонів при 25<sup>0</sup>C, { в інтервалі 15–35<sup>0</sup>C  $\lambda_{\pm}^t = \lambda_{\pm}^{25} [1 + 0.02(t - 25)]$  }

Відповідно до закону незалежного руху іонів Кольрауша

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-,$$

Катіон у всіх однаковий, а рухливість аніону визначається для заданої кислоти.

Далі розраховуємо степінь дисоціації заданого електроліту за формулою:

$$\alpha_c = \frac{\lambda_c}{\lambda_0},$$

І на останок розраховуємо константу дисоціації заданого електроліту за допомогою рівняння Оствальда:

$$K_{д,с} = \frac{c_{A^-} \cdot c_{H^+}}{c_{AH}} = \frac{\alpha_c^2 c}{1 - \alpha_c}.$$

Таким чином, послідовність розрахунків наступна:

$$R \rightarrow \alpha \rightarrow \lambda \rightarrow \lambda_0 \rightarrow \alpha \rightarrow K_d.$$

Подібні розрахунки треба зробити для кожної концентрації. Якщо отримані константи дисоціації однакові, це означає, що для даний електроліт підпорядковується закону розведення Оствальда (даний закон виконується тільки для слабких електролітів).

*Для закріплення опрацьованого матеріалу розрахуємо константу дисоціації з варіанта 7.*

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298\text{K}$   
 $\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона  
і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{CH}_3\text{COO}^- = 40,9$ ).

№	Кислота	конц. (с), моль/л	R, ом
7	CH <sub>3</sub> COOH (оцтова)	0,15	561,3
		0,075	795,5
		0,0375	1128,6
		0,01875	1603,9
		0,00938	2279,1
	KCl	0,01	250,0

Розрахунок для першої концентрації  $c = 0,15 \text{ моль/л}$   $c = 0,15 \text{ моль/л}$ .

$$1) K_{\text{ком}} = R_{\text{KCl}} \kappa_{\text{KCl}} = 250,0 \cdot 0,001413 = 0,35325, (\text{м}^{-1})$$

$$2) \kappa_{0,15} = 0,35325/561,3 = 0,000629342, (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1})$$

$$3) \lambda_{0,15} = 1000 \kappa_c / c = (1000 \cdot 0,000629342)/0,15 = 4,1956, (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв}^{-1})$$

$$4) \lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- = 349,8 + 40,9 = 390,7$$

$$5) \alpha_{0,15} = \frac{\lambda_c}{\lambda_0} = 4,1956/390,7 = 0,0107$$

$$6) K_{\text{д}0,15} = \frac{\alpha_c^2 c}{1 - \alpha_c} = (0,0001153 \cdot 0,15) / (1 - 0,0107) = 0,0000175$$

$$= 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Аналогічний розрахунок для  $c = 0,01$ :

$$2) \kappa_{0,01} = 0,35325/2279,1 = 0,000155;$$

$$3) \lambda_{0,015} = (1000 \cdot 0,000155)/0,01 = 15,4995;$$

$$5) \alpha_{0,01} = 15,4995/390,7 = 0,397;$$

$$6) K_{\text{д}0,01} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Отримані дані підтверджують виконання закону розведення  
Оствальда для даного електроліту.

*Приклади розрахунків контрольних завдань  
до лабораторної роботи № 14.*

**Приклад 1.** Молярна електропровідність при нескінченному розведенні  $\lambda_0$  розчину оцтової кислоти в 1,5 рази більша за  $\lambda_0$  гідроксиду амонію. Розчин оцтової кислоти з концентрацією 0,1 моль/л має ту саму молярну електропровідність  $\lambda_c$ , що і розчин гідроксиду амонію з концентрацією 0,05 моль/л. Яким є співвідношення ступенів дисоціації цих електролітів у даних розчинах? (Що більше – ступінь дисоціації кислоти чи  $\alpha$  основи?)

*Розв'язання.* Ступінь дисоціації  $\alpha$  виражається у вигляді дроби, ми порівнюємо два дроби з однаковим чисельником, а знаменник у кислоти більше, ніж у основи, тому дріб, а відповідно і ступінь дисоціації буде більша у основи.

**Приклад 2.** Чи змінюються і як ступінь дисоціації слабого електроліту у водному розчині зі зростанням температури? Коротко аргументуйте відповідь.

*Розв'язання.* Для багатьох слабких електролітів у водних розчинах залежно від ступеня дисоціації від температури проходить через максимум, тому що при низьких температурах дисоціація зростає внаслідок ендотермічної реакції дисоціації, а при більш високих падає, тому що починає переважати фактор зменшення діелектричної проникності води зі зростанням температури, що зміщує рівновагу у бік недисоційованих молекул.

**Приклад 3.** Розрахувати при  $T = 308\text{K}$  молярну електропровідність при нескінченному розведенні оцтової кислоти у воді, якщо при цій температурі для водних розчинів NaCl, HCl та  $\text{CH}_3\text{COONa}$  молярна електропровідність при нескінченному розведенні відповідна: 14,80; 48,75; 19,98 [ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв}^{-1}$ ].

*Розв'язання.*  $\lambda_{0 \text{HAc}} = \lambda_{0 \text{HCl}} - \lambda_{0 \text{NaCl}} + \lambda_{0 \text{CH}_3\text{COONa}} = 48,75 - 14,80 + 19,90 = 53,85$  [ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв}^{-1}$ ]

**Приклад 4.** Молярна електропровідність розчину монохлороцтової кислоти  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  з розведенням  $512\text{дм}^3/\text{моль}$   $\lambda$

$= 219,4 \text{ [ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}\cdot\text{екв}^{-1}\text{]}, T = 298\text{К}$ . Визначити ступінь дисоціації та константу дисоціації кислоти в цих умовах, якщо молярна електропровідність  $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$  при  $T = 298\text{К}$  та нескінченному розведенні дорівнює  $89,8 \text{ [ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}\cdot\text{екв}^{-1}\text{]}$ . Граничні рухливості іонів натрію і водню відповідно рівні  $50,1$  і  $349,8 \text{ [ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}\cdot\text{екв}^{-1}\text{]}$ .

*Розв'язання.* Розведення розчину – обернено пропорційне його концентрації, тобто:  $C = 1/\varphi = 1/512 = 0,00195$  моль/л.

Якщо з молярної електропровідності монохлороцтовокислого натрію відняти рухливість натрію, отримаємо рухливість аніону монохлороцтової кислоти, а якщо до неї додати рухливість водню, отримаємо граничну електропровідність монохлороцтової кислоти. Таким чином щодо монохлороцтової кислоти:  $\lambda_0 = 89,8 - 50,1 + 349,8 = 389,5 \text{ [ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}\cdot\text{екв}^{-1}\text{]}$ .

В той же час, відомо, що при  $C = 0,00195$  моль/л,  $\lambda = 219,4$ , визначимо ступінь дисоціації кислоти при заданій концентрації:  $\alpha = \lambda/\lambda_0 = 219,4/398,5 = 0,563$ ,  $K_d = C\cdot\alpha^2/(1-\alpha) = 0,00195 \cdot (0,563)^2/(1 - 0,563) = 1,4\cdot 10^{-3}$ .

**Приклад 5.** Швидкість руху іонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$  у  $0,1$  М розчині хлориду натрію у воді при  $T = 298\text{К}$  відповідно рівні:  $u_+ = 4,26\cdot 10^{-4}$ ,  $u_- = 6,8\cdot 10^{-4} \text{ [дм}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}\text{]}$ , визначити питому електропровідність даного розчину.

*Розв'язання.* Швидкості іонів в розчинах дуже малі, тому їх зазвичай множать на число Фарадея  $F$  ( $96500$  Кл), отримана величина називається рухливістю іона  $V_i$  і виражається в одиницях електропровідності  $\lambda \left[ \frac{\text{дм}^3}{\text{ом}\cdot\text{моль}} \right]$ , тобто  $V_+ = F \cdot u_+$ ,  $V_- = F \cdot u_-$ , для сильних електролітів  $\lambda = V_+ + V_- = \lambda_+ + \lambda_-$ ,  $\lambda = (4,26 + 6,8) \cdot 10^{-4} \cdot 96500 = 106,729$ . Молярна та питома електропровідності пов'язані співвідношенням:  $\lambda = 1000\kappa/C$ , тоді  $\kappa = C\cdot\lambda/1000 = 0,1\cdot 106,7 = 0,0106 \text{ [1/ом}\cdot\text{см]}$ .

**Приклад 6.** При  $T=298\text{К}$  та розведенні  $32 \text{ дм}^3$  молярна електропровідність солянокислого тетраетиларсену  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$  дорівнює  $85,5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}\cdot\text{екв}^{-1}$ , а ступінь дисоціації  $\alpha = 0,855$ . Визначте

граничні рухливості аніону і катіону в розчині, якщо число перенесення катіону дорівнює 0,298.

*Розв'язання.* Концентрація розчину при розведенні 32:  $C = 1/32 = 0,03125$  моль/л, Ступінь дисоціації через молярну електропровідність  $\alpha = \lambda/\lambda_0$ , згідно умови щодо заданої концентрації молярна електропровідність  $\lambda = 85,5$  [Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>Г·екв<sup>-1</sup>], тоді:  $\lambda_0 = \lambda/\alpha = 85,5/0,855 = 100$  [Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>Г·екв<sup>-1</sup>]. За умови завдання число перенесення катіону дорівнює  $t_+ = 0,298 = \lambda_+^0 / (\lambda_+^0 + \lambda_-^0) = \lambda_+^0 / 100$ ; звідки  $\lambda_+^0 = 29,8$ , а  $\lambda_-^0 = 100 - 29,8 = 70,2$  [Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>Г·екв<sup>-1</sup>].

**Приклад 7.** Написати математичний вираз граничного закону Дебая-Хюккеля для розчину Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.  $\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I} = -3A \sqrt{I}$ . Як зміниться вираз, якщо замість  $I$  Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> взяти  $C$ ?

*Розв'язання.* Даний електроліт Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> є електролітом типу 1:3, для подібних електролітів іонна сила розчину розраховується за формулою:

$$I = \frac{1}{2} (C_+ \cdot z_+^2 + C_- \cdot z_-^2) = \frac{1}{2} (C \cdot 9 + 3 C \cdot 1) = \frac{1}{2} \cdot 12 C = 6 C.$$

Тоді граничний закон Дебая-Хюккеля матиме наступний вигляд:

$$\lg \gamma_{\pm} = -3A \sqrt{6 C}.$$

**Приклад 8.** Написати рівняння, яке пов'язує середню іонну активність  $a_{\pm}$  CaCl<sub>2</sub> з загальною активністю даного електроліту  $a$ .

*Розв'язання.*  $a_{\pm} = (a)^{1/\nu} = a^{1/3}$ ,  $\nu = \nu_+ + \nu_- = 1 + 2 = 3$ .

**Приклад 9.** Визначити за граничним рівнянням Дебая – Хюккеля середній іонний коефіцієнт активності  $\gamma_{\pm}$  для 0,001 М водних розчинів: NaCl, BaCl<sub>2</sub>, LaCl<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,  $T = 298\text{K}$ .

*Розв'язання.* Розрахунок середнього іонного коефіцієнту активності згідно граничного рівняння Дебая-Хюккеля має вигляд:

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

де  $A = 1,823 \cdot 10^6 / (\epsilon \cdot T)^{3/2}$ ,  $\epsilon$  – діелектрична проникливість розчинника ( $\epsilon = 78,5$ ) при  $T = 298\text{K}$ , за цих умов  $A = 0,509$ ,  $z$  – заряд іону,  $I$  – іонна сила розчину.

$$\text{NaCl: } \lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot \sqrt{C} = -0,509 \cdot \sqrt{0,001} = -0,0161, \gamma_{\pm} = 0,964;$$

$$\text{BaCl}_2: \lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 2 \cdot \sqrt{3} C = -0,509 \cdot 2 \sqrt{0,003} = -0,0558, \gamma_{\pm} = 0,880;$$

$$\text{BaSO}_4: \lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 4 \sqrt{4} C = -0,509 \cdot 4 \sqrt{0,004} = -0,1288, \gamma_{\pm} = 0,743;$$

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3: \lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 6 \sqrt{15} C = -0,509 \cdot 6 \sqrt{0,015} = -0,374, \gamma_{\pm} = 0,423.$$

**Приклад 10.** Визначити середній іонний коефіцієнт активності  $\text{ZnCl}_2$ , в  $0,002\text{ M}$  розчині при  $T = 313\text{K}$ , якщо при тій самій температурі і  $C_2 = 0,005\text{ M}$ ,  $\gamma = 0,506$ .

*Розв'язання.* Для вирішення запитання скористаємось граничним законом Дебая-Хюккеля і визначимо коефіцієнт  $A$  при заданій температурі, пам'ятаючи, даний електроліт є електролітом типу 1:2, іонна сила якого дорівнює потрійній концентрації, тобто щодо  $C = 0,005\text{ M ZnCl}_2$ ,  $I = 3 \cdot 0,005 = 0,015$ :

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I} = -2A \sqrt{I} = -2A \sqrt{3} C.$$

Згідно з умови завдання  $\lg 0,506 = -2A \sqrt{I} = -2A \sqrt{0,015} = -0,245A$ , тоді  $\lg 0,506 = -0,296 = -0,245 A$ , звідки  $A = 1,208$ .

Тоді розрахунок середнього іонного коефіцієнту активності  $\text{ZnCl}_2$ , в  $0,002\text{ M}$  розчині згідно граничного рівняння Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -2A \sqrt{3} C = -2 \cdot 1,208 \cdot \sqrt{0,006} = -0,187, \text{ тоді } \gamma_{\pm} = 0,65.$$

**Приклад 11.** Як зміниться  $\gamma_{\pm} \text{NaCl}$  в  $0,01\text{ M}$  водному розчині, якщо до нього додати  $0,015\text{ M Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $T = 298\text{K}$ )?

*Розв'язання.* До додавання до розчину солі:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot \sqrt{0,01} = -0,509 \cdot 0,1 = -0,0509, \gamma_{\pm} = 0,889;$$

після додавання солі:  $I = \frac{1}{2} (0,01 + 0,01 + 0,015 \cdot 9 \cdot 2 + 0,015 \cdot 3 \cdot 4) = 0,235$ ;

або  $I = 0,01 + 15 \cdot 0,015 = 0,235$ . Задана іонна сила досить велика, тому використання граничного закону Дебая-Хюккеля носить приблизний характер, крім того оскільки визначаємо коефіцієнт активності електроліту 1:1 ( $\text{NaCl}$ ), то  $|z_+ \cdot z_-| = 1$ :

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot \sqrt{0,235} = -0,509 \cdot 0,1 = -0,247, \gamma_{\pm} = 0,567;$$

Додавання в розчин будь-якої солі збільшує іонну силу розчину. Згідно теорії Дебая–Хюккеля, зі зростанням іонної сили розчину (зі збільшенням концентрації) коефіцієнт активності зменшується, дійсно  $0,889/0,567 = 1,57$ ,  $\gamma_{\pm}$  зменшився у 1,57 рази.

**Приклад 12.** Визначити  $\gamma_{\pm}$  для 1:1 – зарядного електроліту в етиловому спирті при  $T = 298\text{K}$  для 0,001 М розчину ( $\epsilon_{\text{спирту}} = 24,3$ ), та порівняйте його зі значенням  $\gamma_{\pm}$  для водного розчину.

*Розв’язання.* Розрахуємо  $A$  щодо розчину етанолу:

$$A = 1,823 \cdot 10^6 / (\epsilon \cdot T)^{3/2} = 1,823 \cdot 10^6 / (24,3 \cdot 298)^{3/2} = 2,958;$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -2,958 \cdot \sqrt{0,001} = -0,0935, \gamma_{\pm} = 0,806;$$

щодо водного розчину  $\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot \sqrt{0,001} = -0,0161, \gamma_{\pm} = 0,963$ .

Коефіцієнт активності електроліту у етиловому спирті менше, ніж у водному розчині, тому що діелектрична проникність етанолу менше діелектричної проникливості води, а значить метанол має меншу здатність послабляти електростатичну взаємодію між іонами, що, в свою чергу, послабляє дисоціацію, і як слідство – концентрацію іонів.

**Приклад 13.** Дві слабкі одноосновні органічні кислоти при певній концентрації  $C$  мають різні ступені дисоціації: перша – 0,2, друга – 0,5.  $K_{\text{д}}$  якої кислоти більша?

*Розв’язання.*  $K_{\text{д}}$  дисоціації пов’язані зі ступенем дисоціації співвідношенням:  $K_{\text{д}} = C \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha)$ , то відношення констант дисоціації з однаковою концентрацією  $K_{\text{д1}} = C \cdot 0,25 / 0,5$ ;  $K_{\text{д2}} = C \cdot 0,04 / 0,8$ ,  $K_{\text{д2}} / K_{\text{д1}} = 0,25 \cdot 0,8 / 0,5 \cdot 0,04 = 10$ , тобто друга константа в 10 разів більша, ніж перша.

**Приклад 14.** Величини  $pK$  хлорної та азотної кислот в оцтовій кислоті як розчиннику відповідно дорівнюють 4,95 та 0,38. Яка з двох наведених кислот є в даному розчиннику більш сильною.

*Розв’язання.* Оскільки  $pK = -\lg K_{\text{д}}$ , азотна кислота має більшу величину константи дисоціації  $10^{-0,38} > 10^{-4,05}$ ;  $0,417 > 0,000011$ .

**Приклад 15.** Виразіть константу повної дисоціації вугільної кислоти  $\text{H}_2\text{CO}_3$  через ступінь дисоціації  $\alpha$  та загальну концентрацію електроліту  $C$ .

*Розв'язання.* Якщо загальна початкова концентрація кислоти дорівнює  $C$ , концентрації всіх частинок, що утворилися в результаті дисоціації, будуть рівні добутку загальної концентрації на частку цих частинок у рівноважному розчині.

Напишемо процес повної дисоціації вугільної кислоти:



вихідний стан	1	–	–
рівноважний стан в частках	$1 - \alpha$	$2\alpha$	$\alpha$
рівноважна концентрація	$C \cdot (1 - \alpha)$	$2C\alpha$	$C\alpha$

Тоді константа рівноваги:  $K_{\text{д}} = 4C^2\alpha^2 \cdot C\alpha / C(1-\alpha) = 4C^2\alpha^3 / (1-\alpha)$ .

**Приклад 16.** Розчин слабкої кислоти  $\text{HA}$  при  $T = 298\text{K}$  і розведенні  $\varphi = 32$  л має молярну електропровідність  $\lambda = 9,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв}^{-1}$ , а при нескінченному розведенні вона дорівнює  $\lambda_0 = 389 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{екв}^{-1}$ . Розрахуйте концентрацію іонів водню в цьому розчині та константу дисоціації кислоти.

*Розв'язання.* Розведення розчину – обернено пропорційне його концентрації, тобто:  $C = 1/\varphi = 1/32 = 0,03125$  моль/л.  $\alpha = \lambda / \lambda_0 = 9,2/389 = 0,02365$ ; Концентрація протону  $[\text{H}^+] = C \cdot \alpha = 0,03125 \cdot 0,02365 = 0,000379 \approx 7,4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Тоді  $K_{\text{д}} \approx C \cdot \alpha^2 = 0,03125 \cdot (0,02365)^2 = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

**Приклад 17.** Константа дисоціації  $\text{CH}_3\text{COOH}$  у воді при  $T = 298\text{K}$ .  $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . Чому дорівнює концентрація  $\text{H}^+$  та рН розчину, якщо до 1 л розчину 1 М розчину оцтової кислоти додати 8,2 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ? Вважати розчин ідеальним; прийняти, що об'єм розчину при введенні солі на змінився.

*Розв'язання.* Якщо додати 8,2 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $M = 82$ ), то концентрація сольового розчину становитиме,  $C = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>. Соль є сильним електролітом, тому введення солі з однойменним аніоном буде пригнічувати дисоціацію оцтової кислоти, але константа дисоціації в

першому наближенні не залежить від концентрації тому зростання концентрації аніону за рахунок введення додаткової солі, зменшить концентрацію водню. При такій малій константі дисоціації концентрація іонів дуже мала, тому можна знехтувати вкладом концентрації аніону за рахунок дисоціації кислоти в порівнянні з концентрацією аніону при додаванні солі, тому прийmemo концентрацію аніону, рівної концентрації солі, тобто  $[A^-] = 0,1$  моль/л, тоді:

$$K_d = 1,8 \cdot 10^{-5} = [H^+] [0,1],$$

звідки

$$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} / 0,1 = 1,8 \cdot 10^{-4}, \text{ pH} = 3,74.$$

**Приклад 18.** При нагріванні від  $T_1 = 273\text{K}$  до  $T_2 = 293\text{K}$  ступінь дисоціації бінарного слабкого електроліту №1 у водному розчині збільшилась у 2 рази, а ступінь дисоціації бінарного слабкого електроліту №2 такої самої концентрації у водному розчині – збільшилась у 4 рази. Для якого електроліту теплота дисоціації більша? Відповідь аргументувати.

*Розв'язання.* Константа дисоціації пропорційна ступеню дисоціації, тобто  $K_2 > K_1$ . Згідно рівняння ізобари Вант-Гоффа  $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$  теплота дисоціації пропорційна константі дисоціації, інтегрування рівняння ізобари Вант-Гоффа в межах від  $T_1$  до  $T_2$  дає  $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{(\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1}) \cdot \Delta T}{RT^2}$  що доводить, що різниця в теплоті дисоціації також пропорційна відношенню констант дисоціації, оскільки ліворуч маємо додатну величину ( $K_2 > K_1$ ), то і праворуч вираз у дужках має бути додатним,  $\Delta T = T_2 - T_1 > 0$ , таким чином,  $\Delta H_{T_2} > \Delta H_{T_1}$ .

**Приклад 19.** Обчисліть концентрації іонів гідрогену та гідроксид-іонів у 0,001М розчині мурашиної кислоти.

*Розв'язання.* Записують рівняння електролітичної дисоціації мурашиної кислоти  $\text{НСООН} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{НСОО}^-$ . З довідника значення константи дисоціації мурашиної кислоти дорівнює  $K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$ . Оскільки задана кислота – слабкий електроліт, концентрація іонів гідрогену в розчині дорівнює  $[H^+] = \alpha \cdot C_M$ . У той же час, згідно з

законом розведення Оствальда,  $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}}$ . Підставляючи значення константи дисоціації мурашиної кислоти та її молярну концентрацію, одержують  $[H^+] = 4,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Записують вираз іонного добутку води:

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Обчислюють концентрацію гідроксид-іонів у розчині  $[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$ ,  $[OH^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,2 \cdot 10^{-4}} = 2,4 \cdot 10^{-11}$  моль / л,  $[OH^-] = 2,4 \cdot 10^{-11}$  моль / л.

Електроліти – речовини, які у розчинах певною мірою дисоціюють на іони; сильні електроліти – практично повністю, слабкі – лише частково. Ступінь дисоціації  $\alpha$  та константа дисоціації (іонізації)  $K_d$  слабого електроліту характеризують його силу. Проте поняття сильні і слабкі електроліти – умовне, адже воно залежно від природи розчинника, одна і та ж сполука може поводити себе в різних розчинниках по-різному: так, оцтова кислота у воді – слабкий електроліт, у рідкому аміаку – проявляє властивості сильної кислоти. Якщо додати до водного розчину слабого електроліту сильний електроліт з однойменним іоном, рівновага процесу дисоціації зміститься в сторону недисоційованих молекул, тобто електроліт стане слабкішим. За величиною  $K_d$  слабких кислот та основ і загальною концентрацією можна розрахувати рН розчинів, концентрацію іонів та недисоційованих молекул, враховуючи рівняння матеріального балансу.

**Приклад 20.** 1) Розрахувати ступінь дисоціації оцтової кислоти в розчині з концентрацією 0,1 моль/л,  $K_d = 1,74 \cdot 10^{-5}$ .

*Розв'язання.* За законом розбавлення Оствальда за умови малої  $\alpha$  )

$$K_d \approx C \cdot \alpha^2, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} = \sqrt{\frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,32 \cdot 10^{-2}, \text{ або } 1,32\%$$

2) Обчислити концентрацію ацетат-іонів у суміші, що складається з розчинів  $CH_3COOH$  ( $HAc$ ),  $C_{HAc} = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, та  $HCl$ ,  $C_{H^+} = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

*Розв'язання.* Процес дисоціації:  $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ .

При додаванні до розчину оцтової кислоти – сильного електроліту, що містить однойменний зі слабким електролітом іон ( $\text{H}^+$ ), дисоціація  $\text{CH}_3\text{COOH}$  зменшується. Дисоціацією слабкої кислоти ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) в присутності сильної ( $\text{HCl}$ ) можна знехтувати. Концентрація протону визначається в основному концентрацією сильної соляної кислоти ( $C = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>), тоді концентрацію аніона –  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  розраховують за формулою:

$$K_d = 1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{0,1 \cdot [\text{Ac}^-]}{0,05},$$
$$[\text{Ac}^-] = \frac{K_d \cdot [\text{HAc}]}{[\text{H}^+]} = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05}{0,1} = 8,7 \cdot 10^{-6}.$$

Таким чином, яка б не була концентрація кожного з іонів, що входять до складу електроліту, їх добуток розчинності в рівноважному розчині має постійну характерну для кожного електроліту і даної температури величину. Якщо один із множників іонного з'єднання збільшити в  $n$  число разів додаванням солі з однаковим іоном, то в стільки ж разів знизиться концентрація іншого іона, і дисоціація зменшиться. При цьому утворюється деяка нова кількість недисоційованих молекул. Щодо константи дисоціації електроліту, то вона складається з концентрації його недисоційованих молекул та концентрації іонів. Отже, шляхом додавання іншого електроліту, який збільшує або знижує концентрацію одного з іонів першого електроліту, можна зменшувати або збільшувати його ступінь дисоціації, а це означає, що присутність електроліту, який має спільний з даним електролітом іон, спричинює зменшення його дисоціації. Користуючись цією обставиною, можна регулювати ступінь дисоціації слабких кислот/лугів та змінювати кислотність/лужність) розчину.

#### *Дисоціація слабкої кислоти (основи)*

Нерідко доводиться мати справу з водними розчинами не тільки сильних, а й слабких кислот. Проаналізуємо дисоціацію слабкої

кислоти НА у водному розчині:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ , тобто процес дисоціації кислоти НА зводиться до її взаємодії з водою

Розрахункам підлягають концентрації 4 частинок:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{A}^-$ , НА. Для розрахунку необхідно використовувати чотири рівняння: дисоціації кислоти, дисоціації води, матеріального балансу для кислоти та електронейтральності:

$$K_{\text{д}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}],$$

$$K_{\text{в}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-],$$

$$C_{\text{к}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}],$$

$$[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+],$$

де  $C_{\text{к}}$  – вихідна концентрація кислоти у розчині.

При розв'язанні цих рівнянь стосовно  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , отримаємо кубічне рівняння для концентрації гідроксоній-іонів:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{\text{д}} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_{\text{в}} + K_{\text{д}} \cdot C_{\text{к}}) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_{\text{в}} \cdot K_{\text{д}} = 0.$$

На практиці в більшості випадків  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{д}} > [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{в}}$ , дисоціацію води можна знехтувати. Вважаючи в наведеному вище рівнянні  $K_{\text{в}} = 0$ , отримуємо квадратне рівняння щодо  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{\text{д}} [\text{H}_3\text{O}^+] - C_{\text{д}} K_{\text{д}} = 0,$$

яке дозволяє розрахувати концентрацію протонів:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{1}{2} K_{\text{д}} \cdot \left( \sqrt{(1 + 4C_{\text{д}}/K_{\text{д}}) - 1} \right).$$

Для розрахунку концентрації гідроксоній-іонів часто використовують поняття ступінь ісоціації кислоти ( $\alpha$ ):

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot C_{\text{д}}, [\text{HA}] = (1 - \alpha) \cdot C_{\text{д}},$$

Якщо підставити ці величини в рівняння Оствальда, отримуємо:

$$K_{\text{д}} = C_{\text{д}} \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha).$$

При аналізі дисоціації слабких кислот корисно вміти швидко оцінювати рівень дисоціації. Наприклад, оцінимо, якою має бути концентрація слабкої кислоти, щоб ступінь її дисоціації дорівнював 0,5. Підставляючи  $\alpha=0,5$  до рівняння Оствальда, отримуємо, що

кислота дисоціює наполовину, якщо її концентрація дорівнює подвоєній константі дисоціації:

$$K_d \cdot 0,5 = C_d \cdot 0,25; C_d = 2 K_d.$$

Для спрощення вважатимемо, що ступінь дисоціації кислоти близька 0,5, якщо концентрація кислоти дорівнює константі дисоціації. Зауважимо, що точний розрахунок дає для ступеня дисоціації значення 0,62. Якщо концентрація кислоти істотно вища за значення  $K_d$  ( $C_d \gg K_d$ ), то ступінь її дисоціації мала, і її легко оцінити

за формулою:  $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C_d}}$ .

Якщо концентрація кислоти мала порівняно з  $K_d \gg C_d$ , то ступінь її дисоціації близька до одиниці. В такому випадку її значення можна приблизно розрахувати за формулою:  $\alpha \approx 1 - C_d/K_d$ .

**Приклад 21.** Який об'єм 0,1 М розчину соляної кислоти треба додати до 100 мл 0,1 М розчину оцтової кислоти ( $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ), щоб ступінь дисоціації оцтової кислоти зменшилася у 10 разів? При вирішенні прийміть, що об'єм одержаного розчину дорівнює сумі об'ємів вихідних розчинів.

*Розв'язання.* При додаванні до розчину слабого електроліту (оцтова кислота) розчину сильного електроліту (HCl) дисоціація слабого електроліту зменшується відповідно до принципу Ле Шательє:  $K_d = [H^+][A^-] / [HA]$ .

Визначимо ступінь дисоціації оцтової кислоти за рівнянням Оствальда до додавання соляної кислоти (оцтова кислота дуже слабка, отже скористаємось наближеним рівнянням Оствальда):

$$K_d = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{C \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} \approx C \cdot \alpha^2 = 0,1 \cdot \alpha^2,$$

звідки  $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4}} = 1,0134$ .

Тоді за умови ступінь дисоціації оцтової кислоти після додавання HCl становитиме:  $\alpha = 0,00134$  ( $\alpha$  має зменшитися у 10 разів).

Нехай об'єм розчину HCl дорівнює  $V$ . Тоді розчин, отриманий після змішування двох розчинів (соляної та оцтової кислоти) матиме об'єм  $(100 + V)$ . Знайдемо концентрацію кислот після змішування розчинів.

$$C_{\text{HCl}} = 0,1 \cdot V / (100 + V);$$

$$C_{\text{HAc}} = 0,1 \cdot 100 / (100 + V) = 10 / (100 + V).$$

Напишемо вираз для константи дисоціації оцтової кислоти.

Оцтова кислота в присутності сильного електроліту дисоціює дуже слабо, тому концентрація іону водню в отриманому розчині визначиться практично лише концентрацією HCl:  $[\text{H}^+] = 10 / (100 + V)$ .

Концентрація  $\text{Ac}^-$  іону пов'язана з концентрацією оцтової кислоти після змішування кислот через нову ступінь дисоціації:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10 / (100 + V) \cdot \alpha = 10 / (100 + V) \cdot 0,00134.$$

Оскільки оцтова кислота в присутності сильного електроліту незначно дисоціює, тоді:  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 10 / (100 + V)$ .

Якщо підставити отримані значення концентрацій учасників процесу дисоціації у формулу для константи дисоціації, то отримаємо наступне:

$$K_d = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] = (10 / (100 + V) \cdot 0,1 \cdot V / (100 + V) \cdot 0,00134) / 10 / (100 + V)$$

$$= 1,8 \cdot 10^{-5} = 0,1 \cdot V \cdot 0,00134 / (100 + V), \quad V = 0,134 \cdot (100 + V), \quad 0,866 V = 13,4;$$

$$V = 15,5 \text{ мл.}$$

Так, при додаванні 15,5 мл 0,1 М розчину HCl до 100 мл 0,1 М розчину оцтової кислоти ступінь дисоціації оцтової кислоти зменшиться в 10 разів.

**Приклад 22.** У скільки разів зміниться концентрація іонів водню в 0,2 М розчині мурашиної кислоти HCOOH ( $K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ), якщо до 1 дм<sup>3</sup> додати 0,1 М HCOONa? Вважатимемо, що сіль повністю дисоційована.

Ми маємо буферну систему. Приклад ацетатного буфера.



Оскільки дисоціація кислоти незначна, у розчині переважають недисоційовані молекули. Натрій формиат є сильним електролітом, дисоціює повністю на іони. Наявність у розчині великої кількості іонів  $\text{НСОО}^-$  із солі зміщує рівновагу дисоціації оцтової кислоти в бік утворення її молекул. Дисоціація мурашиної кислоти може бути настільки пригнічена, що кислоту можна вважати практично недисоційованою, оскільки активність іонів  $\text{H}^+$  дуже мала. Константа дисоціації  $\text{НСООН}$   $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ .  $\text{p}K = 3,745$ .

*Розв'язання.*  $\text{pH}$  розчину буферної суміші, утвореної слабкою кислотою і її сіллю, розраховується за формулою:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ти}} + \lg \frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{к-ти}}} = 3,745 + \lg \frac{0,1}{0,2} = 3,745 - 0,301 = 3,44,$$

$$\text{або } [\text{H}^+] = 10^{-3,44} = 0,00036 \text{ моль/л} = 3,6 \cdot 10^{-4};$$

Дисоціація мурашиної кислоти досить мала, тому кислоту можна вважати практично недисоційованою, тоді  $K_{\text{д}} \approx c \cdot \alpha^2$ , а

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{c_{\text{к-ти}}}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,2}} = \sqrt{0,0009} = 0,03; \quad [C_{\text{H}^+}] = 0,2 \cdot 0,03 = 0,006 = 6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}.$$

При додавання солі за концентрацію аніону можна прийняти тільки концентрацію аніону солі без урахування концентрації аніону за рахунок дисоціації слабкої кислоти, тоді рівняння Оствальда набуває вигляду:

$$K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+] \cdot 0,1}{0,2},$$

звідки

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{д}} \cdot 0,2}{0,1} = \frac{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2}{0,1} = 3,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}.$$

При додавання солі  $[\text{H}^+]$  зменшилась у  $\frac{6 \cdot 10^{-3}}{3,6 \cdot 10^{-4}} = 16,67$  разів.

**Приклад 23.** Обчислити концентрацію іонів і недисоційованих молекул, а також  $\text{pH}$  та концентрацію  $\text{H}^+$  у розчині  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $C = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>), якщо константа дисоціації гідроксиду амонію  $K_{\text{д}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ .

*Розв'язання.* Гідроксид амонію у водному розчині дисоціює частково:



вихідний стан	0,01	–	–
рівноважний стан	0,01 – x	x	x

$K_{\text{д}} = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_4\text{OH}] = x^2/0,01 - x \approx x^2/0,01$ , оскільки  $0,01 \gg x$ .  
 $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 0,00042 = 4,2 \cdot 10^{-4}$   
 моль/дм<sup>3</sup>. Тоді концентрація недисоційованих молекул аміаку становитиме:

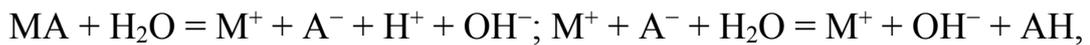
$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,01 - 0,00042 = 0,0096 \text{ моль/дм}^3.$$

За іонним добутком води та концентрацією  $[\text{OH}^-]$  розраховують  $[\text{H}^+]$  та рН.

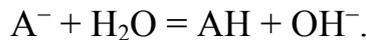
$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}, [\text{H}^+] = K_{\text{в}}/[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 4,2 \cdot 10^{-4} = 2,4 \cdot 10^{-11};$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 2,4 \cdot 10^{-11} = 10,6; \text{pOH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 10,6 = 3,4.$$

Розчинення солей слабких кислот або основ у воді супроводжується реакціями гідролізу, рівноваги яких можна розглянути з позицій теорії Ареніуса. При гідролізі сіль взаємодіє з водою та утворюються молекули кислоти або основи. Наприклад, сіль МА слабкої кислоти НА та сильної основи МОН при взаємодії з молекулою води вступають у наступну реакцію, яку ми напишемо в іонному вигляді, а потім врахуємо об'єднання  $\text{H}^+$  та  $\text{A}^-$  в молекули НА та іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$  у молекули  $\text{H}_2\text{O}$ :



Іони  $\text{M}^+$  знаходяться по обидва боки рівняння реакції, то їх можна виключити. Таким чином гідроліз зводиться до реакції:



При запису константи рівноваги реакції гідролізу активність води не включають, оскільки вона перебуває у надлишку, та її активність практично стала. В даному випадку константа гідролізу:

$$K_{\text{Г}} = a_{\text{AH}} \cdot a_{\text{OH}^-} / a_{\text{A}^-};$$

або, якщо помножити чисельник та знаменник на  $a_{\text{H}^+}$ :

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{В}} / K_{\text{Д}},$$

де  $K_{\text{В}}$  – іонний добуток води, а  $K_{\text{Д}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-} / a_{\text{НА}}$  – константа дисоціації кислоти.

**Приклад 24.** Обчислити концентрацію  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  і  $pH$  розчину, одержаного змішуванням 25 мл розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$  з концентрацією 0,2 моль/л і 15 мл розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  з концентрацією 0,1 моль/л (константа дисоціації  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $K_{\text{д}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ .  $pK = 4,76$ ).

*Розв'язання.*  $pH$  розчину буферної суміші, утвореної слабкою кислотою і її сіллю, визначають за формулою:

$$pH = pK_{\text{к-ти}} + \lg \frac{c_{\text{солі}}}{c_{\text{к-ти}}},$$

тому перш за все розраховують концентрації компонентів у суміші після змішування розчинів.

$$c_{\text{солі}} = \frac{V_{\text{солі}} \cdot c_{\text{солі}}}{V_{\text{суміші}}} = \frac{25 \cdot 0,2}{25 + 15} = \frac{5}{40} = 0,125 \text{ моль / л},$$

$$c_{\text{к-ти}} = \frac{V_{\text{к-ти}} \cdot c_{\text{к-ти}}}{V_{\text{суміші}}} = \frac{15 \cdot 0,1}{25 + 15} = \frac{1,5}{40} = 0,038 \text{ моль / л}.$$

$$pH = 4,76 + \lg \frac{0,125}{0,038} = 4,76 + \lg 3,29 = 4,76 + 0,52 = 5,28,$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-5,25} = 5,25 \cdot 10^{-6}.$$

Знаючи концентрацію протонів або  $pH$  буферної суміші, можна за іонним добутком води визначити концентрацію  $\text{OH}^-$  чи  $p\text{OH}^-$ .

$$K_{\text{води}} [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{води}}}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,25 \cdot 10^{-6}} = 1,9 \cdot 10^{-9}$$



## БАГАТОВАРІАНТНІ ЗАВДАННЯ ДО ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ № 14

### ВАРІАНТ 1

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01N розчину KCl.
  2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
    - розрахувати питому і молярну електропровідності;
    - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
    - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
    - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
    - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.
- Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298\text{K}$   
 $\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{НСОО}^- = 54,6$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, Ом
1	НСООН (мурашина)	0,1	212,3
		0,05	302,1
		0,025	432,7
		0,0125	622,4
		0,00625	902,1
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/01

1. Чи зміниться і як опір водного розчину луку, якщо до нього додати розчин сильної кислоти? Навести графік.

2. Які характеристики електроліту можна розрахувати, якщо відомі питома електропровідність  $\kappa$ , концентрація  $c$  і гранична рухливість іонів  $u_{\infty}$ ?

3 Ступінь дисоціації оцтової кислоти в  $0,1M$  розчині дорівнює  $\alpha = 1,32 \cdot 10^{-2}$ . Знайти константу дисоціації кислоти  $K_d$  і значення  $pK$ .

## ВАРІАНТ 2

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по  $0,01N$  розчину KCl.

2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298K$ ) необхідно:

- розрахувати питому і молярну електропровідності;
- побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
- розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
- розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
- якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину. Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність  $0,01$  розчину KCl при  $T = 298K$   
 $\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $H^+ = 349,8$ ;  $HSO_3^- = 54,6$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
2	НСООН (мурашина)	0,15	172,2
		0,075	245,7
		0,0375	350,5
		0,01875	503,4
		0,00938	725,1
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/02

1. Як змінюється термодинамічна константа дисоціації  $K_d$  і ступінь дисоціації  $\alpha$  фенолу  $C_6H_5OH$ , якщо в розчин ввести  $10^{-6}$  м<sup>3</sup> NaOH?
2. Від яких факторів залежить константа дисоціації електроліту?
3. Константа дисоціації синильної кислоти дорівнює  $K_d = 7,9 \cdot 10^{-10}$ . Знайти ступінь дисоціації HCN в 0,001 М розчині.

### ВАРІАНТ 3

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{ком}$  по 0,01N розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298K$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити pH даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298K$   
 $\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $H^+ = 349,8$ ;  $HCOO^- = 54,6$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
3	НСООН (мурашина)	0,2	149,1
		0,1	211,6
		0,05	302,6
		0,025	432,4
		0,0125	622,1
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/03

1. Що таке гранична еквівалентна електропровідність електроліту  $\lambda_{\infty}$  і як її розрахувати?
2. Які причини дисоціації електролітів на іони в розчині?
3. Обчислити концентрацію іонів водню в 0,1 М розчині хлорноватистої кислоти (HOC1), якщо  $K_d = 5 \cdot 10^{-8}$ .

### ВАРІАНТ 4

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01N розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:

- розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити рН даного розчину.
- Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{HCOO}^- = 54,6$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
4	HCOOH (мурашина)	0,25	132,8
		0,125	189,6
		0,0625	269,7
		0,03125	385,4
		0,01563	553,1
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/04

1. Які дані про електропровідності розчину слабого електроліту необхідні для розрахунку теплоти дисоціації електроліту?
2. Сформулювати закон незалежного переміщення іонів (Кольрауша).
3. У скільки разів зміниться концентрація іонів водню в 0,2 М розчині мурашиної кислоти  $\text{HCOOH}$  ( $K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ), якщо до 1  $\text{дм}^3$  додати 0,1 моль  $\text{HCOONa}$ ? Вважати, що сіль повністю дисоційована.

### ВАРІАНТ 5.

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01N розчину  $\text{KCl}$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $p\text{H}$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину  $\text{KCl}$  при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{HCOO}^- = 54,6$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
5	HCOOH (мурашина)	0,3	121,4
		0,15	172,3
		0,075	245,4
		0,0375	350,6
		0,01875	502,8
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/05

1. Чи зміниться і як константа дисоціації  $K_d$  слабкого електроліту, якщо в якості розчинника замість води взяти метанол? Хімічна взаємодія між розчиненою речовиною і розчинником відсутня.
2. Привести криву кондуктометричного титрування слабкої кислоти сильною основою і пояснити її.
3. Константа дисоціації масляної кислоти ( $C_3H_7COOH$ )  $K_d = 1,5 \cdot 10^{-5}$ . Обчислити ступінь її дисоціації  $\alpha$  в 0,005 М розчині.

### ВАРІАНТ 6

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{ком}$  по 0,01N розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298K$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити рН даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298K$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $H^+ = 349,8$ ; ;  $CH_3COO^- = 40,9$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
6	CH <sub>3</sub> COOH (оцтова)	0,1	687,3
		0,05	976,5
		0,025	1383,6
		0,0125	1969,9
		0,00625	2805,1
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/06

1. Визначити константу повної дисоціації вугільної кислоти  $\text{H}_2\text{CO}_3$  через ступінь дисоціації  $\alpha$  і загальну концентрацію електроліту  $c$ .
2. Величини  $pK$  для хлорної і азотної кислот в оцтовій кислоті як розчиннику відповідно рівні 4,95 і 9,38. Яка з них в даному розчиннику є сильнішою?
3. Знайти ступінь дисоціації  $\alpha$  хлорноватистої кислоти  $\text{HOCl}$  в 0,2  $N$  розчині.

### ВАРІАНТ 7

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01  $N$  розчину  $\text{KCl}$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину  $\text{KCl}$  при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{CH}_3\text{COO}^- = 40,9$ ).

№	Кислота	Конц. ( $c$ ), моль/л	$R$ , ом
7	$\text{CH}_3\text{COOH}$ (оцтова)	0,15	561,3
		0,075	795,5
		0,0375	1128,6
		0,01875	1603,9
		0,00938	2279,1
	$\text{KCl}$	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/07

1. Які основні положення теорії електролітичної дисоціації електролітів?
2. Які властивості розбавлених розчинів сильних електролітів типу 1–1 змінюються пропорційно кореню квадратному з молярної концентрації ( $\alpha$ ,  $\lambda$ ,  $\lambda_\infty$ ,  $\lg \gamma$ ,  $k$ ,  $\pi$ )?
3. Ступінь дисоціації мурашиної кислоти HCOOH в 0,2 N розчині дорівнює 0,03. Визначити константу дисоціації кислоти і значення  $pK$ .

### ВАРІАНТ 8

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01N розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{CH}_3\text{COO}^- = 40,9$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
8	CH <sub>3</sub> COOH (оцтова)	0,2	485,3
		0,1	687,5
		0,05	976,6
		0,025	1384,9
		0,0125	1969,1
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/08

1. Сформулювати закон розведення Оствальда (залежність константи дисоціації  $K_d$  від ступеня дисоціації  $\alpha$  і розведення  $\varphi = 1/c$  розчину слабого електроліту).
2. Яка властивість розчинника є визначальною в його здатності іонізувати розчинена речовина?
3. При якій концентрації розчину  $c$  ступінь дисоціації азотистої кислоти  $\text{HNO}_2$  буде  $\alpha = 0,2$  ( $K_d = 4 \cdot 10^{-4}$ )?

### ВАРІАНТ 9

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по  $0,01N$  розчину  $\text{KCl}$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність  $0,01$  розчину  $\text{KCl}$  при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{CH}_3\text{COO}^- = 40,9$ ).

№	Кислота	Конц. ( $c$ ), моль/л	$R$ , ом
9	$\text{CH}_3\text{COOH}$ (оцтова)	0,25	434,2
		0,125	615,5
		0,0625	870,5
		0,03125	1236,4
		0,01563	1760,4
	$\text{KCl}$	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/09

1. Привести залежності питомої  $\kappa$  та еквівалентної  $\lambda$  електропровідностей від концентрації  $c$  для сильного і слабого електроліту.
2. У чому переваги методу кондуктометричного титрування?
3. У 0,1  $N$  розчині ступінь дисоціації оцтової кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\alpha_1 = 1,32 \cdot 10^{-2}$ . При якій концентрації азотної кислоти  $\text{HNO}_2$  її ступінь дисоціації  $\alpha_2$  буде такою ж?

### ВАРІАНТ 10

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01  $N$  розчину  $\text{KCl}$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $p\text{H}$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину  $\text{KCl}$  при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{CH}_3\text{COO}^- = 40,9$ ).

№	Кислота	Конц. ( $c$ ), моль/л	$R$ , ом
10	$\text{CH}_3\text{COOH}$ (оцтова)	0,3	396,3
		0,15	560,7
		0,075	794,7
		0,0375	1129,4
		0,01875	1603,1
	$\text{KCl}$	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/10

1. Визначити концентрації  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в розчині, у якого  $p\text{H} = 6,2$ .
2. Як зв'язані питома  $\kappa$  ( $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) та молярна ( $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-2}$  г-екв $^{-1}$ ) електропровідності розчинів електроліту?
3. Чому дорівнює концентрація іонів водню  $\text{H}^+$  в водному розчині мурашиної кислоти, якщо ступінь дисоціації  $\alpha = 0,03$  ( $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ )?

### ВАРІАНТ 11

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по  $0,01N$  розчину  $\text{KCl}$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $p\text{H}$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність  $0,01$  розчину  $\text{KCl}$  при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- = 35,8$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
11	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (пропіонова)	0,1	797,2
		0,05	1130,4
		0,025	1603,4
		0,0125	2278,1
		0,00625	2627,1
	$\text{KCl}$	0,01	249,0

### Контрольні запитання до роботи 14/11

1. Для вирішення яких питань можна використовувати метод вимірювання електропровідності електролітів?
2. Які з наступних факторів впливають на еквівалентну електропровідність електролітів: концентрація електроліту  $c$ , ступінь дисоціації  $\alpha$ , температура  $T$ , в'язкість розчину  $\eta$ , постійна посудини для вимірювання електропровідності  $\text{const}$ , радіус іона  $r$ , площа електродів  $S$ ?
3. У скільки разів зміниться концентрація іонів водню, якщо до 1 дм<sup>3</sup> 0,005 М розчину оцтової кислоти додати 0,05 моля ацетату натрію?

### ВАРІАНТ 12

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01N розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- = 35,8$ ).

№	Кислота	Конц. ( $c$ ), моль/л	$R$ , ом
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH (пропіонова)	0,15	970,4
		0,075	918,1
		0,0375	1301,4
		0,01875	1847,4
		0,00938	2627,1
	KCl	0,01	249,0

### Контрольні запитання до роботи 14/12

1. Привести залежності еквівалентної електропровідності від концентрації для слабких електролітів.
2. Яка головна відмінна особливість електричної схеми для вимірювання електропровідності розчинів електролітів від схеми для вимірювання електропровідності провідників 1-го роду?
3. Розрахувати концентрацію іонів  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  в розчині, в  $1 \text{ дм}^3$  якого знаходиться 1 моль  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і 0,1 моля  $\text{HCl}$ , вважаючи дисоціацію останнього повною.

### ВАРІАНТ 13

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по  $0,01N$  розчину  $\text{KCl}$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність  $0,01$  розчину  $\text{KCl}$  при  $T = 298\text{K}$   
 $\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- = 35,8$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (пропіонова)	0,2	562,8
		0,1	797,2
		0,05	1130,4
		0,025	1603,4
		0,0125	2278,1
	$\text{KCl}$	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/13

1. Чому дорівнює концентрація гідроксид-іону в розчині з  $pH = 10,8$ ?
2. Привести рівняння, яке пов'язує питому  $\kappa$  та молярну  $\lambda$  електропровідності розчину електроліту, константу комірки  $const$  і опір розчину  $R$ . Як змінюється питома електропровідність  $\kappa$  водного розчину слабкого електроліту з ростом концентрації розчину  $c$ ?
3. Розрахувати іонну силу  $I$  та активність іонів  $a$  в розчині, в якому міститься  $0,01 \text{ M MgSO}_4$  і  $0,01 \text{ M MgCl}_2$ .

### ВАРІАНТ 14

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по  $0,01 \text{ N}$  розчину  $\text{KCl}$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298 \text{ K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює  $10\%$  ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність  $0,01$  розчину  $\text{KCl}$  при  $T = 298 \text{ K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^- = 35,8$ ).

№	Кислота	Конц. ( $c$ ), моль/л	$R$ , ом
14	$\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$ (пропіонова)	0,25	505,2
		0,125	715,5
		0,0625	1014,5
		0,03125	1438,4
		0,01563	2042,4
	$\text{KCl}$	0,01	251,0

### Контрольні запитання до роботи 14/14

1. Знайти молярну концентрацію іонів  $\text{OH}^-$  у водному розчині, концентрація іонів  $\text{H}^+$  в якому дорівнює  $10^{-3}$ .
2. Зіставити іонні сили  $I$  двох розчинів  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  при однаковій концентрації  $c$ . Для якого розчину іонна сила більша, у скільки разів?
3. Обчислити наближене значення активності іонів  $\text{K}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в  $0,01\text{M}$  розчині  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

### ВАРІАНТ 15

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по  $0,01\text{N}$  розчину  $\text{KCl}$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює  $10\%$  ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $p\text{H}$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність  $0,01$  розчину  $\text{KCl}$  при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- = 35,8$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (пропіонова)	0,3	459,1
		0,15	650,3
		0,075	921,7
		0,0375	1306,4
		0,01875	1654,1
	$\text{KCl}$	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/15

1. Визначити  $pH$  0,01  $N$  розчину оцтової кислоти, в якому ступінь дисоціації кислоти  $\alpha = 0,042$ .
2. Як експериментально визначити зменшення молярної електропровідності, яке зумовлено електрорелаксаційним гальмуванням іонів?
3. Розрахувати іонну силу  $I$  і активність іонів  $a$ , в розчині якого знаходиться 0,01 М  $Ca(NO_3)_2$  і 0,01М  $CaCl_2$ .

### ВАРІАНТ 16

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{ком}$  по 0,01N розчину  $KCl$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298K$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину  $KCl$  при  $T = 298K$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $H^+ = 349,8$ ;  $C_3H_7COO^- = 32,6$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
16	$C_3H_7COOH$ (масляна)	0,1	755,1
		0,05	1070,5
		0,025	1519,6
		0,0125	2159,9
		0,00625	3077,1
	$KCl$	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/16

1. Чи змінюється ступінь дисоціації  $\alpha$  слабкого електроліту у водному розчині з ростом температури  $T$ ?
2. Як змінюється константа дисоціації  $K_d$  електроліту з ростом діелектричної проникності розчинника  $\epsilon$ , якщо порівнювати розчинники, близькі за властивостями?
3. Ступінь дисоціації слабкої одноосновної кислоти в  $0,2 N$  розчині  $\alpha = 0,03$ . Обчислити значення  $H^+$ ,  $OH^-$  і  $pOH$  для цього розчину.

### ВАРІАНТ 17

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{ком}$  по  $0,01N$  розчину  $KCl$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298K$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність  $0,01$  розчину  $KCl$  при  $T = 298K$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $H^+ = 349,8$ ;  $C_3H_7COO^- = 32,6$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
17	$C_3H_7COOH$ (масляна)	0,15	613,2
		0,075	869,4
		0,0375	1232,9
		0,01875	1750,4
		0,00938	2490,1
	$KCl$	0,01	249,0

### Контрольні запитання до роботи 14/17

1. Дві одноосновні органічні кислоти при деякій концентрації  $c$  мають різні ступені дисоціації:  $\alpha_1 = 0,2$ ,  $\alpha_2 = 0,5$ . Константа дисоціації  $K_d$  якої кислоти більше і у скільки разів?
2. Чи залежить ступінь дисоціації  $\alpha$  слабкого електроліту в водному розчині від температури  $T$  і концентрації  $c$ ?
3. При нагріванні від  $T_1 = 273\text{K}$  до  $T_2 = 293\text{K}$  ступінь дисоціації  $\alpha_1$  слабкого бінарного електроліту 1 у водному розчині збільшилася вдвічі, а ступінь дисоціації  $\alpha_2$  слабкого бінарного електроліту 2 тієї ж концентрації – вчетверо. Для якого електроліту теплота дисоціації більше?

### ВАРІАНТ 18

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по  $0,01\text{N}$  розчину  $\text{KCl}$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $p\text{H}$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність  $0,01$  розчину  $\text{KCl}$  при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^- = 32,6$ ).

№	Кислота	Конц. ( $c$ ), моль/л	$R$ , ом
18	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ (масляна)	0,2	533,0
		0,1	755,2
		0,05	1070,6
		0,025	1519,4
		0,0125	2159,1
	$\text{KCl}$	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/18

1. Навести криву кондуктометричного титрування сильної кислоти сильною основою і пояснити її.
2. Чи зміниться і як питома електропровідність водного розчину сильної кислоти при додаванні розчину луку?
3. Який об'єм  $0,15 N$  розчину електроліту потрібно влити в судину з електродами, розташованими на відстані  $1 \text{ см}$  один від одного, щоб виміряна електропровідність  $\kappa$  відповідала еквівалентній електропровідності  $\lambda$  цього розчину?

**ВАРІАНТ 191.** Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по  $0,01N$  розчину  $\text{KCl}$ .

2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:

- розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює  $10\%$  ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.
- Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність  $0,01$  розчину  $\text{KCl}$  при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^- = 32,6$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
19	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ (масляна)	0,25	478,6
		0,125	677,4
		0,0625	960,5
		0,03125	1362,4
		0,01563	1936,4
	$\text{KCl}$	0,01	251,0

### Контрольні запитання до роботи 14/19

1. Сформулювати правило іонної сили (закон Дебая-Гюккеля).
2. Привести криву кондуктометричного титрування в координатах питома електропровідність  $\kappa$  – об'єм лугу  $V$  для суміші мурашиної і соляної кислот.
3. Ступінь дисоціації 0,01 М розчину слабкої основи  $\alpha = 0,2$ ; абсолютна швидкість руху катіона в розчині дорівнює  $2,6 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Користуючись довідковими даними про рухливості аніона, розрахуйте питому електропровідність розчину при  $T = 298\text{K}$ .

### ВАРІАНТ 20

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01N розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити рН даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298\text{K}$   
 $\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^- = 32,6$ ).

№	Кислота	Конц. (с), моль/л	R, ом
20	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH (масляна)	0,3	434,8
		0,15	615,7
		0,075	872,7
		0,0375	1237,9
		0,01875	1758,1
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/20

1. В якому випадку питома електропровідність  $\kappa$  електроліту є і його еквівалентною електропровідністю  $\lambda$ ?
2. Чи залежить і як радіус іонної атмосфери від концентрації сильного електроліту?
3. При  $T = 298\text{K}$  і розведенні 32 л молярна електропровідність солянокислого тетраетиларсина  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$  дорівнює  $85,5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}\cdot\text{екв}^{-1}$ , а ступінь дисоціації  $\alpha = 0,855$ . Знайдіть граничні рухливості аніона і катіона в розчині, якщо число перенесення катіона дорівнює  $t_+ = 0,298$ .

### ВАРІАНТ 21

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по  $0,01\text{N}$  розчину  $\text{KCl}$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $p\text{H}$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність  $0,01$  розчину  $\text{KCl}$  при  $T = 298\text{K}$   $\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClCOO}^- = 39,8$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
21	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2\text{Cl}$ (хлороцтова)	0,1	81,7
		0,05	118,6
		0,025	168,1
		0,0125	259,7
		0,00625	389,8
	$\text{KCl}$	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/21

1. Чи зміниться і як опір водного розчину лугу, якщо до нього додати розчин сильної кислоти? Навести графік.
2. Чому за величиною еквівалентні електропровідності водних розчинів хлоридів металів першої групи розташовуються в порядку, зворотному порядку розташування цих самих солей у розплавах?
3. Ступінь дисоціації оцтової кислоти в 0,1 М розчині  $\alpha = 1,32 \cdot 10^{-2}$ . Знайти константу дисоціації кислоти  $K_d$  і значення  $pK_d$ .

### ВАРІАНТ 22

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01N розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClCOO}^- = 39,8$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
22	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Cl (хлороцтова)	0,15	66,2
		0,075	95,4
		0,0375	139,7
		0,01875	204,1
		0,00938	305,2
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/22

1. Які характеристики електроліту можна розрахувати, якщо відомі питома електропровідність  $\kappa$ , концентрація  $c$  і гранична рухливість іонів  $u_{\infty}$ ?
2. Як пов'язані між собою питома  $\kappa$  ( $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) і еквівалентна  $\lambda$  ( $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{г}^{-1}\text{екв}^{-1}$ ) електропровідності розчину електроліту?
3. Константа дисоціації синильної кислоти дорівнює  $7,9\cdot 10^{-10}$ . Знайти ступінь дисоціації HCN в 0,0001M розчині.

### ВАРІАНТ 23

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01N розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити pH даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0$  [ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}$ ],  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClCOO}^- = 39,8$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
23	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Cl (хлороцтова)	0,2	56,9
		0,1	81,7
		0,05	118,6
		0,025	168,1
		0,0125	259,7
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/23

1. Чи змінюється ступінь дисоціації  $\alpha$  слабкого електроліту у водному розчині зі збільшенням температури  $T$ ?
2. Що таке гранична еквівалентна електропровідність електроліту  $\lambda_{\infty}$  і як її розрахувати?
3. Обчислити концентрацію іонів водню в 0,1 М розчині хлорноватистої кислоти (HOCl), якщо  $K_d = 5 \cdot 10^{-8}$ .

### ВАРІАНТ 24

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01N розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити рН даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClCOO}^- = 39,8$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
24	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Cl (хлороцтова)	0,25	50,6
		0,125	72,7
		0,0625	105,1
		0,03125	153,1
		0,01563	226,8
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/24

1. Як змінюється константа дисоціації  $K_d$  електроліту зі збільшенням діелектричної проникності розчинника  $\epsilon$ , якщо порівнювати розчинники, близькі за властивостями?
2. Сформулювати закон незалежного руху іонів (закон Кольрауша).
3. Дві одноосновні органічні кислоти при деякій концентрації  $c$  мають різні ступені дисоціації:  $\alpha_1 = 0,1$ ,  $\alpha_2 = 0,2$ . Константа дисоціації  $K_d$  якої кислоти більша й у скільки разів?

### ВАРІАНТ 25

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01N розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClCOO}^- = 39,8$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
25	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Cl (хлороцтова)	0,3	46,1
		0,15	66,2
		0,075	95,4
		0,0375	139,7
		0,01875	204,1
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/25

1. Чи зміниться і як константа дисоціації  $K_d$  слабкого електроліту, якщо як розчинник замість води взяти метанол? Хімічна взаємодія між розчиненою речовиною й розчинником відсутня.
2. Які основні положення теорії електролітичної дисоціації електролітів?
3. Ступінь дисоціації мурашиної кислоти  $\text{HCOOH}$  в  $0,2 \text{ N}$  розчині дорівнює  $0,03$ . Визначити константу дисоціації кислоти й значення  $pH$ .

### ВАРІАНТ 26

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по  $0,01 \text{ N}$  розчину  $\text{KCl}$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298 \text{ K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює  $10\%$  ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність  $0,01$  розчину  $\text{KCl}$  при  $T = 298 \text{ K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- = 32,3$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
26	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (бензойна)	0,1	378,8
		0,05	537,1
		0,025	764,7
		0,0125	1094,6
		0,00625	1568,5
	$\text{KCl}$	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/26

1. Які причини дисоціації електролітів у розчині на іони?
2. Величини  $pK$  для хлорної й азотної кислот в оцтовій кислоті як розчиннику відповідно дорівнюють 4,95 і 9,38. Яка з них у цьому розчиннику є більш сильною?
3. Константа дисоціації масляної кислоти ( $C_3H_7COOH$ )  $K_d = 1,5 \cdot 10^{-5}$ . Обчислити ступінь її дисоціації  $\alpha$  в 0,001 М розчині.

### ВАРІАНТ 27

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{ком}$  по 0,01N розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298K$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298K$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $H^+ = 349,8$ ;  $C_6H_5COO^- = 32,3$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
27	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH (бензойна)	0,15	307,8
		0,075	437,1
		0,0375	621,4
		0,01875	885,7
		0,00938	1268,7
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/27

1. Яка властивість розчинника є визначальною у його здатності іонізувати розчинену речовину?
2. Сформулювати правило іонної сили (закон Дебая – Хюккеля).
3. Який об'єм 0,15 *N* розчину електроліту потрібно влити в посудину з електродами, розташованими на відстані 1 см один від одного, щоб обмірювана питома електропровідність  $\kappa$  відповідала еквівалентній електропровідності  $\lambda$  цього розчину?

### ВАРІАНТ 28

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01 *N* розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити *pH* даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- = 32,3$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
28	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH (бензойна)	0,2	266,3
		0,1	378,8
		0,05	537,1
		0,025	764,7
		0,0125	1094,6
	KCl	0,01	250

### Контрольні запитання до роботи 14/28

1. Визначити  $H^+$  і  $OH^-$  у розчині, у якого  $pH = 6,2$ .
2. У чому полягає основна відмінність електричної схеми для виміру електропровідності розчинів електролітів від схеми для виміру електропровідності провідників 1-го роду?
3. Ступінь дисоціації слабкої одноосновної кислоти в  $0,2 N$  розчині  $\alpha = 0,03$ . Обчислити значення  $H^+$ ,  $OH^-$  і  $pOH$  для цього розчину.

### ВАРІАНТ 29

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{ком}$  по  $0,01N$  розчину  $KCl$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298K$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність  $0,01$  розчину  $KCl$  при  $T = 298K$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $H^+ = 349,8$ ;  $C_6H_5COO^- = 32,3$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
29	$C_6H_5COOH$ (бензойна)	0,25	237,8
		0,125	337,2
		0,0625	479,5
		0,03125	682,2
		0,01563	973,2
	$KCl$	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/29

1. Чому дорівнює концентрація гідроксид-іонів у розчині з  $pH = 10,8$ ?
2. Обчислити іонну силу  $I$  і активність іонів  $a$  у розчині, що містить  $0,01 \text{ M Ca(NO}_3)_2$  і  $0,01 \text{ M CaCl}_2$ .
3. При нагріванні від  $273$  до  $293 \text{ K}$  ступінь дисоціації  $\alpha_1$  слабого бінарного електроліту 1 у водному розчині збільшилася вдвічі, а ступінь дисоціації  $\alpha_2$  слабого бінарного електроліту 2 тієї ж концентрації – учетверо. Для якого електроліту теплота дисоціації більше?

### ВАРІАНТ 30

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по  $0,01 \text{ N}$  розчину  $\text{KCl}$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298 \text{ K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює  $10\%$  ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність  $0,01$  розчину  $\text{KCl}$  при  $T = 298 \text{ K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- = 32,3$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
30	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (бензойна)	0,3	216,9
		0,15	307,8
		0,075	437,1
		0,0375	621,4
		0,01875	885,7
	$\text{KCl}$	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/30

1. Як залежить радіус іонної атмосфери від концентрації сильного електроліту?
2. Чим обумовлюється збільшення істинного ступеня дисоціації з розведенням у слабких електролітів і уявного – в сильних?
3. Що таке іонна сила розчину? Розрахуйте величину іонної сили для 0,01 М розчину  $Al_2(SO_4)_3$ .

### ВАРІАНТ 31

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{ком}$  по 0,01N розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298K$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298K$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $H^+ = 349,8$ ;  $C_6H_5COO^- = 32,3$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
31	НСООН (мурашина)	0,1	212,3
		0,05	302,1
		0,025	432,7
		0,0125	622,4
		0,00625	902,1
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/31

1. Чи зміниться і як опір водного розчину лугу, якщо до нього додати розчин сильної кислоти? Навести графік.
2. Які характеристики електроліту можна розрахувати, якщо відомі питома електропровідність  $\kappa$ , концентрація  $C$  і гранична рухливість іонів  $u_{\infty}$ ?
3. Швидкість руху іонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$  у 0,1 М розчині хлориду натрію у воді при  $T = 298\text{K}$  відповідно рівні:  $u_+ = 4,26 \cdot 10^{-6}$ ,  $u_- = 6,8 \cdot 10^{-6}$  [ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ], визначити питому електропровідність даного розчину.

### ВАРІАНТ 32

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01N розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити рН даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298\text{K}$   
 $\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0$  [ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \text{ моль}^{-1}$ ],  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- = 32,3$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
32	НСООН (мурашина)	0,15	172,2
		0,075	245,7
		0,0375	350,5
		0,01875	503,4
		0,00938	725,1
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/32

1. Як змінюється термодинамічна константа дисоціації  $K_d$  і ступінь дисоціації  $\alpha$  фенолу  $C_6H_5OH$ , якщо в розчин ввести  $NaOH$ ? ( $K_{d, \text{ фенолу}} = 1,3 \cdot 10^{-10}$ )
2. Від яких факторів залежить константа дисоціації електроліту?
3. Константа дисоціації синильної кислоти дорівнює  $K_d = 7,9 \cdot 10^{-10}$ . Знайти ступінь дисоціації і  $pH$   $HCN$  в  $0,001M$  розчині.

### ВАРІАНТ 33

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по  $0,01N$  розчину  $KCl$ .
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298K$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити  $pH$  даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність  $0,01$  розчину  $KCl$  при  $T = 298K$   
 $\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $H^+ = 349,8$ ;  $C_6H_5COO^- = 32,3$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
33	НСООН (мурашина)	0,25	132,8
		0,125	189,6
		0,0625	269,7
		0,03125	385,4
		0,01563	553,1
		KCl	0,01

### Контрольні запитання до роботи 14/33

1. Які дані про електропровідності розчину слабого електроліту необхідні для розрахунку теплоти дисоціації електроліту?
2. Сформулювати закон незалежного переміщення іонів (Кольрауша).
3. У скільки разів зміниться концентрація іонів водню в 0,2 М розчині мурашиної кислоти НСООН ( $K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ), якщо до 1 дм<sup>3</sup> додати 0,1 моль НСООНа? Вважати, що сіль повністю дисоційована.

### ВАРІАНТ 34.

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01N розчину КСІ.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити рН даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину КСІ при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0 [\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}]$ ,  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- = 32,3$ ).

№	Кислота	Конц. (c), моль/л	R, ом
34	НСООН (мурашина)	0,3	121,4
		0,15	172,3
		0,075	245,4
		0,0375	350,6
		0,01875	502,8
	КСІ	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/34

1. Чи зміниться і як константа дисоціації  $K_d$  слабкого електроліту, якщо в якості розчинника замість води взяти метанол? Хімічна взаємодія між розчиненою речовиною і розчинником відсутня.
2. Привести криву кондуктометричного титрування слабкої кислоти сильною основою і пояснити її.
3. Молярна електропровідність при нескінченному розведенні оцтової кислоти (1) в 2 рази більша молярної електропровідності нітрату амонію (2)  $\lambda_{0,1} = 2\lambda_{0,2}$  розчин 1 з  $c_1 = 0,1$  моль/л і розчин 2 з  $c_2 = 0,05$  моль/л мають однакову молярну електропровідність  $\lambda_1 = \lambda_2$ . Що більше  $\alpha_1$  чи  $\alpha_2$ ? Відповідь пояснити.

### ВАРІАНТ 35

1. Визначити сталу електролітичної комірки  $K_{\text{ком}}$  по 0,01N розчину KCl.
2. При виконанні завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ( $T = 298\text{K}$ ) необхідно:
  - розрахувати питому і молярну електропровідності;
  - побудувати графік залежності питомої і молярної електропровідностей від розведення ( $\varphi = 1000/c$ );
  - розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій, побудувати графік залежності ступеня дисоціації від розведення;
  - розрахувати константи дисоціації слабкої кислоти при заданих концентраціях і з'ясувати, чи підлягає цей електроліт закону розведення Оствальда;
  - якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині буде дорівнює 10% ( $\alpha = 0,1$ ) і визначити рН даного розчину.Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Питома електропровідність 0,01 розчину KCl при  $T = 298\text{K}$

$\kappa = 0,001413 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , граничні молярні електропровідності протона і аніонів ( $\lambda_0$  [ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}$ ],  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- = 32,3$ ).

протона і аніонів ( $\lambda_0$  [ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}$ ],  $\text{H}^+ = 349,8$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- = 32,3$ ).

№	Кислота	Конц. (с), моль/л	R, ом
35	НСООН (мурашина)	0,2	149,1
		0,1	211,6
		0,05	302,6
		0,025	432,4
		0,0125	622,1
	KCl	0,01	250,0

### Контрольні запитання до роботи 14/35

1. Що таке молярна електропровідність електроліту  $\lambda_0$  і як її розрахувати?
2. Як зміниться  $\gamma_{\pm}$  NaCl в 0,04 молярному розчині, якщо до останнього додати 0,05 моль/л Cu(SO<sub>4</sub>)?
3. Вказати причини електролітичної дисоціації в розчинах?

### Приклади розрахунків контрольних завдань.

**Приклад 1.** У скільки разів зменшиться концентрація іонів водню в 0,2 М розчині мурашиної кислоти НСООН ( $K_D = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ), якщо до 1 л цього розчину додати 0,1 моль солі НСООNa? Вважати, що сіль повністю дисоційована.

*Розв'язання.* Вихідну концентрацію іонів Н<sup>+</sup> в розчині (до додавання солі) знайдемо з рівняння Оствальда: для слабких електролітів, для яких ступінь дисоціації  $\alpha \ll 1$ , в виразі  $(\alpha - 1)$  ступенем дисоціації можна знехтувати, тоді рівняння Оствальда набуває вигляду:  $K_D \approx c \cdot \alpha^2$ , тоді  $\alpha = \sqrt{K_D / c} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} / 0,2} = 0,03$ , звідки  $c_{H^+} = c \cdot \alpha = 0,03 \cdot 0,2 = 0,006 = 6 \cdot 10^{-3}$  моль/л (точний розрахунок дає значення  $\alpha = 0,0296$ , тобто наше допущення є досить обґрунтованим).

Концентрацію іонів водню в розчині після додавання солі позначимо через  $x$ . Тоді концентрація недисоційованих молекул кислоти буде дорівнює  $(0,2 - x)$ . Концентрація ж іонів НСОО<sup>-</sup> буде складатися з двох величин: з концентрації, створюваної дисоціацією молекул кислоти, і концентрації, обумовленої присутністю в розчині солі. Перша з цих величин дорівнює  $x$ , а друга – 0,1 моль/л; загальна концентрація іонів НСОО<sup>-</sup> дорівнює  $(0,1 + x)$ . Підставивши значення

концентрацій у вираз для константи дисоціації мурашиної кислоти, отримаємо:

$$K = [\text{H}^+][\text{COO}^-]/[\text{HCOO}] = x \cdot (0,1+x)/(0,2-x) = 1,8 \cdot 10^{-4};$$

Оскільки константа дисоціації не залежить від концентрації, то додавання солі з однойменними іонами  $\text{HCOO}^-$  пригнічує дисоціацію мурашиної кислоти, а значить концентрація іонів водню  $x$  буде значно меншою, ніж  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л, в такому разі  $x$  можна знехтувати у виразах, які представлені в дужках. Тоді вираз для константи дисоціації спрощується:

$$K = 0,1x / 0,2 = 1,8 \cdot 10^{-4}, x = 3,6 \cdot 10^{-4}.$$

Порівняння вихідної концентрації  $\text{H}^+$  іонів зі знайденою після додавання солі, показує, що додавання солі  $\text{HCOONa}$  викликало зменшення концентрації іонів водню в  $6 \cdot 10^{-3} / 3,6 \cdot 10^{-4}$ , тобто в 16,6 рази.

#### *Добуток розчинності.*

Розглянемо співвідношення між активностями іонів бінарного сильного малорозчинного електроліту, наприклад  $\text{AgCl}$ , в його насиченому розчині. При встановленні рівноваги згідно з (4.5) дотримується рівність:

$$\mu_{\text{AgCl}} = \mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}.$$

Ліва частина рівності за даної температури – величина постійна, отже в насиченому розчині:

$$\mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} = \text{const}$$

Враховуючи (4.13), виразимо величини  $\mu$  через активності і отримаємо:

$$\mu_{\text{Ag}^+}^0 + RT \ln a_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-} = \text{const},$$

або

$$a_{\text{Ag}^+} + a_{\text{Cl}^-} = \exp \left[ \frac{\text{const} - \mu_{\text{Ag}^+}^0 - \mu_{\text{Cl}^-}^0}{RT} \right] = L_a.$$

Величина  $L_a$ , постійна за даної температури – називається добутком активностей.

У насиченому розчині солі завжди має місце сталість добутку активностей іонів солі  $L_a$ :

$$L_a = a_{\text{Ag}^+} + a_{\text{Cl}^-} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] f_{\text{Ag}^+} f_{\text{Cl}^-} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] f_{\pm}^2.$$

Розчин малорозчинної солі є розчином розведеним. Якщо такі розчини не містять інших речовин, що підвищують їхню іонну силу, активності можна замінити концентраціями:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = L.$$

$L$  називається добутком розчинності.

У водних розчинах  $\text{AgCl}$  концентрації іонів однакові:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]. \quad (*)$$

Позначивши  $[\text{Ag}^+]$  та  $[\text{Cl}^-]$  через  $c$ , знаходимо  $L = c^2$  або  $c = \sqrt{L}$

Якщо до розчину додана сіль, що дає при розчиненні іони  $\text{Ag}^+$  або  $\text{Cl}^-$ , наприклад  $\text{AgNO}_3$  або  $\text{KCl}$ , то рівність (\*) порушується.

Розглянемо цей випадок без урахування коефіцієнтів активності  $\gamma_{\pm}$ . Так, якщо додано надлишок іонів  $\text{Cl}^-$  і концентрація цих іонів збільшилася від  $c$  до  $(c + x)$ , то повинна дотримуватися рівність  $L = c(c + x)$ , яка при  $x \gg c$  набуває вигляду  $L = cx$ . Чим більший  $x$ , тим менша  $c$ . Таким чином, у міру додавання іону  $\text{Cl}^-$ , насичення розчину сіллю  $\text{AgCl}$  настає при меншій концентрації. Якщо іон вводиться вже в насичений розчин солі, то сіль виділяється у вигляді кристалічної фази. Той же результат одержується і при додаванні  $\text{AgNO}_3$ .

Наведемо наближений розрахунок залежності розчинності (концентрація насиченого розчину  $c$ ) солі від концентрації  $x$  доданої солі ( $\text{KCl}$  або  $\text{AgNO}_3$ ). При  $T = 298\text{K}$   $L_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ . У чистій воді  $c = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ , тоді з урахуванням (4.29)  $c = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,25 \cdot 10^{-5}$ . При незмінній температурі рівність  $L_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$  повинна дотримуватися і після додавання солі з однойменним іоном.

Визначимо розчинність  $\text{AgCl}$  при додаванні 0,01 моль/л  $\text{KCl}$ :

$L_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = c \cdot (c + x)$ , в нашому випадку  $c = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ,  $x = 0,01$ , враховуючи, що  $x \gg c$ , напишемо  $L_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10} = c \cdot x$ , тоді  $c = 1,56 \cdot 10^{-10} / 0,01 = 1,5 \cdot 10^{-8}$ , тобто внесення 0,01 моль/л  $\text{KCl}$  або  $\text{AgNO}_3$  зменшило розчинність  $\text{AgCl}$  зменшиться в 1000 разів.

Для складніших електролітів добуток розчинності знаходять так само. Наприклад, для  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$   $L = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$ , або  $L = [2c]^2 [c] = 4c^3$ .

Якщо в розчин додати  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , і концентрація його продисційованої частини дорівнює  $x$  моль/л, тоді  $L = [2c]^2[c + x]$ , якщо  $x \ll c$ , то  $L = 4c^2x$ .

При додаванні до розчину  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$   $x$  моль/л  $\text{AgNO}_3$ , величина  $[\text{Ag}^+] = 2c + x$ , а  $[\text{NO}_3^-] = c$ , тоді  $L = [2c + x]^2[c]$ , і якщо  $x \ll c$ , маємо  $L = x^2c$ .

В усіх попередніх прикладах допускалося, що коефіцієнт активності розчинених іонів  $\gamma_{\pm}$  дорівнює одиниці, а замість добутку активностей використовувалися розчинність. У більш концентрованих розчинах коефіцієнт активності вже не можна приймати рівним одиниці і слід скористатися добутком активності.

Додавання сторонньої солі до розчину збільшує іонну силу цього розчину і зменшує коефіцієнт активності солі, яка знаходилася в розчині до введення сторонньої добавки. Зменшення коефіцієнта активності призводить до збільшення розчинності відносно початкових умов, оскільки активність кристалів стала.

Для розрахунку коефіцієнта активності можна скористатися граничним законом Дебая – Хюккеля який для водних розчинів при  $T = 298\text{K}$  і електроліту типу 1:1 набуває наступного вигляду:

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



### РОЗДІЛ III. БУДОВА РЕЧОВИНИ

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 23

### МОЛЕКУЛЯРНА СПЕКТРОСКОПІЯ

*Мета роботи:* знайомство з природою і особливостями електронних та коливальних спектрів поглинання органічних молекул та прикладами застосування цих спектрів для вирішення хімічних задач.

#### *Теоретичні відомості*

На 99,99% видимий нами Всесвіт описує електромагнітна взаємодія. Спрощено – все, що ми спостерігаємо, з чим ми стикаємось та сприймаємо – прояви електромагнетизму. Отже всі ці процеси можна звести до двох частинок – електрону і фотону, як переноснику електромагнітних хвиль.

Кожен фотон завжди рухається зі швидкістю світла і несе квант енергії. При взаємодії з речовиною фотон передає свою енергію одному або декільком електронам, після чого він зникає. Фотон – це дивовижна частинка, яка має енергією, імпульс, але не має маси!

*За визначенням спектроскопія вивчає взаємодію електромагнітного випромінювання з речовиною.* При цьому можуть спостерігатися такі явища, як поглинання електромагнітного випромінювання молекулами речовини (абсорбція), випромінювання електромагнітного випромінювання молекулами речовини, попередньо переведеними будь-яким способом в збуджений енергетичний стан (емісія) і розсіювання електромагнітного випромінювання молекулами речовини. Відповідно до цього, спектроскопію можна поділити на 3 типи: абсорбційну, емісійну, та спектроскопію комбінаційного розсіювання. Молекулярна спектроскопія є незамінним інструментом для вивчення молекулярної структури та вирішення пов'язаних з цим проблем: ідентифікація речовин, з'ясування їх структурних особливостей, вивчення міжмолекулярних взаємодій, кількісний аналіз речовин та їх сумішей. Молекулярна спектроскопія – це низка методів, різних в апаратному

плані і у плані інформації щодо речовини, однак, всі ці методи, поєднані загальною теоретичною базою.

Ознайомимось з обома учасниками взаємодії: електромагнітним випромінюванням та молекулою/атомом речовини.

*Електромагнітне випромінювання* є періодично і синхронно мінливими електричним полем, яке поширюється в просторі зі швидкістю  $3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . Крім швидкості, найважливішою характеристикою електромагнітної хвилі є її довжина ( $\lambda$ ), з нею пов'язані хвильове число – величина, зворотна довжині хвилі ( $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ ), вимірюється в  $\text{см}^{-1}$ , і частота ( $\nu = c/\lambda$ ), що вимірюється в герцах. Електромагнітне випромінювання за довжиною хвиль можна розгорнути у вигляді безперервної послідовності, так званого електромагнітного спектру, в якому лише досить вузька область сприймається органами почуттів людини: видима область: 400 – 800 (нм) – як світло та інфрачервона – від 800 нм = 0.8 мікрон ( $\mu$ ) до  $\sim 100 \mu$  – як тепло.

У 1913 р Нільс Бор запропонував модель будови атома водню, засновану на 3 постулатах: 1. Електрон в атомі може рухатися не за будь-якими, а тільки суворо певними орбітами, і при цьому він не випромінює і не поглинає енергію. 2. Момент кількості руху та енергія електрона в кожному з електронних станів залежить від цілого квантового числа  $n$ , згодом названого головним квантовим числом. 3. Перехід з одного стану в інший здійснюється за умови дотримання умови  $\Delta E = |E_i - E_j| = h \cdot \nu$ , де  $E_i$  та  $E_j$  – енергії різних електронних станів, а  $\nu$  – частота електромагнітного випромінювання, яке подано на атом, щоб здійснити перехід атома з енергетично менш високого стану в енергетично більш високий, або випромінюваним атомом при переході з вищого стану в нижчий. *Ця умова є основою молекулярної спектроскопії всіх типів.*

Оскільки будь-яка система прагне до мінімуму енергії, тому стан із найменшою енергією називається основним, а решта – збудженими. Незалежно від того, чи йдеться про молекулу або атом, про обертальні, коливальні або електронні стани, завжди для переведення молекул з більш енергетично низького в енергетично

більш високий стан потрібно подача ззовні енергії у вигляді електромагнітного випромінювання, і при цьому повинна дотримуватися умова Бора:  $\Delta E = h \cdot \nu$ .

*Різниця в енергії станів  $\Delta E$  індивідуальна для молекул кожного виду, отже, визначивши частоту хвилі електромагнітного випромінювання, поглиненого молекулою при переході в більш високий (тобто збуджений) стан, ми отримаємо певну інформацію про природу молекули, що вивчається.*

Таким чином, сектр поглинання можна отримати шляхом впливу на досліджуваний зразок електромагнітного випромінювання різних довжин хвиль (сканування спектра), та реєстрації зміни інтенсивності випромінювання, що пройшло через зразок, як функцію довжини хвилі або хвильового числа за допомогою відповідного детектора. При проходженні ділянки спектра випромінювання, яка не поглинається речовиною, зміни в інтенсивності випромінювання не відбувається.

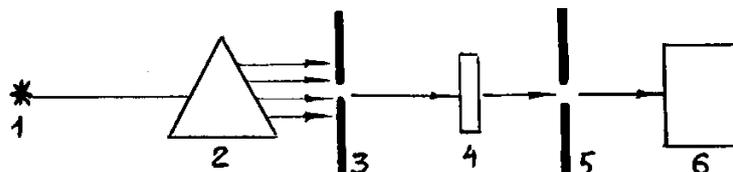


Рисунок 13 – Принципова схема спектральних приладів:

1 джерело випромінювання, 2 – монохроматор, 3 – входна щілина, 4 – зразок, 5 – вихідна щілина, 6 – реєстратор

Блок роботи із зразком виконується за схемою з одним променем або за схемою з двома променями. У разі використання першої схеми одержується сумарний спектр зразка (всіх речовин, що входять до його складу). За схемою з двома променями із спектра, що реєструється, можна вилучити спектр однієї або кількох речовин, що входять до складу суміші, наприклад, розчинника. У цьому разі у канал порівняння ставлять ті речовини (і в тій кількості, що і в основному зразку), спектри яких бажано виключити із загальної картини.

Як тільки досягнута довжини хвилі випромінювання, яка поглинається, інтенсивність випромінювання, що пройшло через

зразок, різко впаде. Детектор виявить цю зміну, перетворить її у пропорційний електричний сигнал, який перемістить самописець на певну величину, так виникає смуга поглинання.

Сукупну енергію ( $E$ ), яку має ізольована молекула, можна надати у вигляді наступних компонентів:

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{оберт}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{ел}} + E_{\text{яд}}, \quad (23.1)$$

де:  $E_{\text{пост}}$  – енергія поступального руху,  $E_{\text{оберт}}$  – енергія обертального руху,  $E_{\text{кол}}$  – енергія коливань атомів у молекулі,  $E_{\text{ел}}$  і  $E_{\text{яд}}$  – енергія сукупності електронів у молекулі та енергія нуклонів ядра атомів молекули.

Поступальний рух молекули у просторі визначають закони класичної фізики, цей рух не квантується, і не несе жодної інформації про будову молекули, тому поступальне переміщення молекули не буде нами розглядатися. Енергія нуклонів не змінюється в реакціях, оскільки атоми, що входять до складу молекули, зберігають свою хімічну природу, тому  $E_{\text{яд}}$  вважатимемо постійною, і теж не розглядатиметься.

Щодо останніх трьох  $E_{\text{оберт}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{ел}}$ , то вони підпорядковуються законам квантової механіки. Це означає, що обертальна, коливальна та електронна енергії молекули можуть набувати не довільних значень, а лише дозволених, тобто енергія квантується. Дозволене значення енергії молекули одержало назву енергетичного рівня. Низка дозволених рівнів, кожний з яких відповідає певному набору квантових чисел, складає енергетичний спектр молекули, який залежить від її будови, внутрішніх та зовнішніх взаємодій і є суто індивідуальним. Принципова схема енергетичного спектра наведена на рис. 1. Крім того, розглянуті енергії настільки сильно відрізняються одна від одної за величиною ( $E_{\text{оберт}} \ll E_{\text{кол}} \ll E_{\text{ел}}$ ), що обертання молекул, коливання атомів в молекулі і рух електронів можна вважати незалежними один від одного (наближення Борна Оппенгеймера).

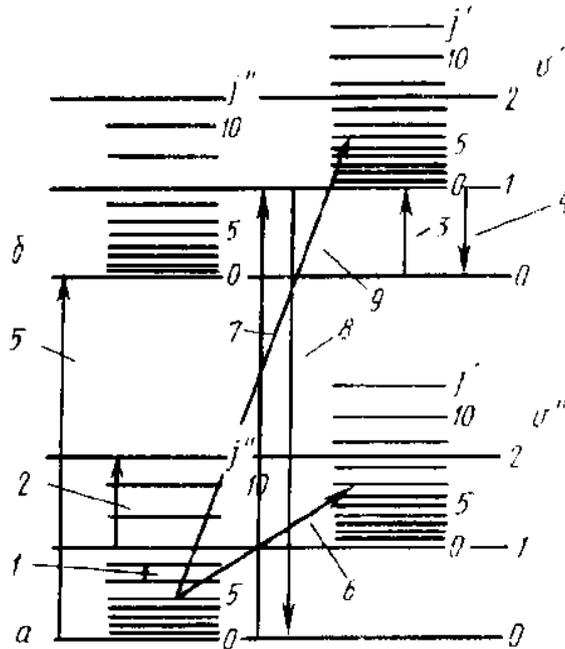


Рисунок 14 – Схема енергетичних рівнів двохатомної молекули та переходів між ними:  $a, b$  – електронні рівні;  $v', v''$  – квантові числа коливальних та  $j', j''$  – оберտальних рівнів

Образно кажучи, поки важка молекула раз повернеться навколо центру тяжіння, атоми встигнуть здійснити сотні коливань, а електрони десятки, або сотні тисяч разів обійдуть всю молекулу, що приблизно відтворено на схемі.

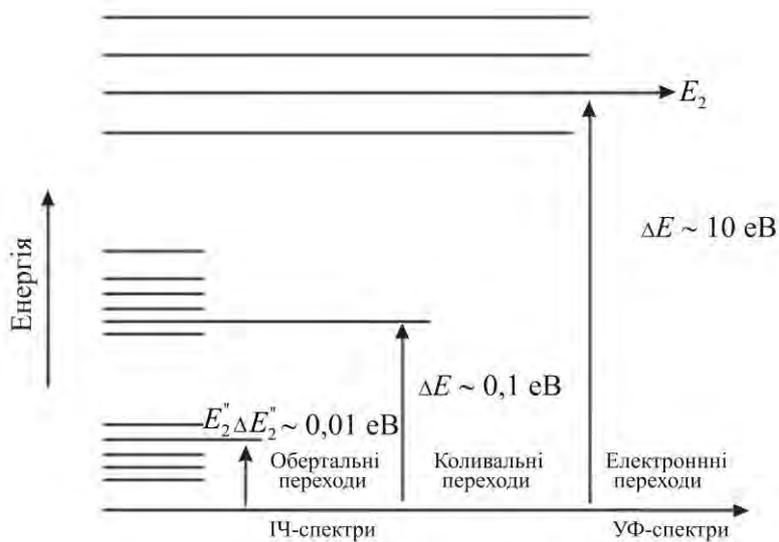


Рисунок 15 – Електронні, коливальні, оберտальні переходи при взаємодії речовини та енергії.

Згідно з законами квантової механіки молекула може знаходитися тільки на дозволених рівнях енергії. При переході молекули з одного рівня енергії на інший повинен виконуватися закон збереження енергії, тобто такі переходи супроводжуються поглинанням або випромінюванням енергії. За правилом частот Бора перехід між дозволеними рівнями здійснюється шляхом поглинання або випромінювання монохроматичного кванту електромагнітної енергії, частота якого визначається як

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}, \quad (23.2)$$

де  $\nu$  – частота електромагнітної хвилі,  $E_1, E_2$  – енергії рівнів, між якими здійснюється перехід,  $h$  – стала Планка.

Як видно з схеми енергетичних рівнів, кожній молекулі згідно з рівнянням (23.2) відповідає строго однозначний і індивідуальний набір частот квантів, що можуть поглинатися або випромінюватися при переходах. Цей набір частот і складає спектр молекули (молекулярний спектр).

Таблиця 13 – Довжини хвиль областей електромагнітного спектра

Область електромагнітного спектра	Довжини хвиль, м	Вид спектра
Мікрохвильова	$0,3 - 6 \cdot 10^{-4}$	Обертальний
Інфрачервона	$6 \cdot 10^{-4} - 7,8 \cdot 10^{-7}$	Коливально-обертальний
Видима	$7,8 \cdot 10^{-7} - 3,8 \cdot 10^{-7}$	Електронно-коливально-обертальний
Ультрафіолетова	$3,8 \cdot 10^{-7} - 10^{-8}$	

Виходячи з цього, кожний конкретний молекулярний спектр можна назвати як за місцем його розташування у загальній шкалі електромагнітного випромінювання, так і за природою енергетичних рівнів, між якими здійснюються переходи. Тільки мікрохвильові спектри можуть бути «чистими». При поглинанні енергії у інфрачервоній області одночасно збуджуються коливальні і обертальні рівні. Відповідно, при поглинанні у видимій та ультрафіолетовій областях виникають електронно-коливально-обертальні спектри. Принциповий вигляд молекулярного спектра представлено на рис.16.

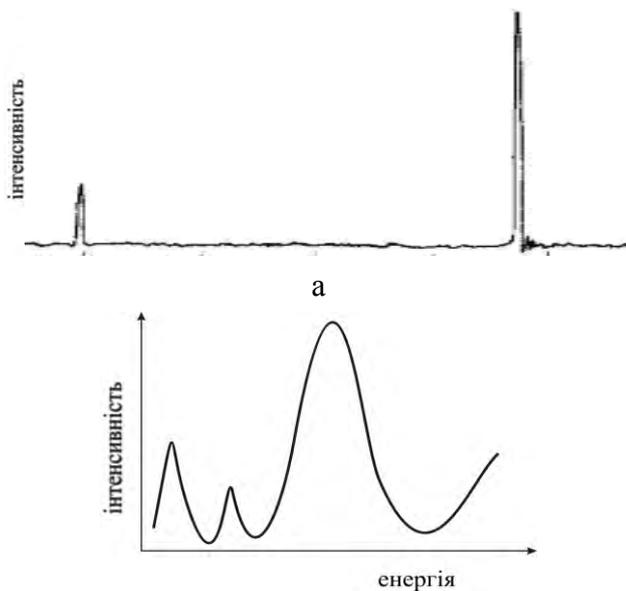


Рисунок 16 – Загальний вигляд спектру поглинання: а – атому; б - молекули

Згідно з рівнянням (23.2) кожному переходу у спектрі відповідає вузька лінія поглинання, тобто спектр складається із серії ліній, саме такими є мікрохвильові спектри. Із збільшенням енергії поглинаючих квантів збуджується все більше рівнів; лінії важко відрізнити, і вони зливаються у смуги і групи смуг, тому інфрачервоні і видимі спектри мають смугастий вигляд.

Смуг поглинання для однієї речовини може бути багато, і за становищем їх у спектрі, їх формі та інтенсивності, можна судити про природу досліджуваної речовини, структуру молекул, що входять до її складу, міжмолекулярну взаємодію та інші властивості. За умови Бору, повинна існувати строго певна частота  $\nu$ , яка характеризує квант випромінювання з енергією  $E = h\nu$ , яка буде витрачена на здійснення переходу між деякими енергетичними станами молекули  $E_0 \rightarrow E_i$ , в результаті повинна з'явитися лінія поглинання, що математично характеризується нульовою шириною. Насправді, навіть теоретично, така лінія повинна мати деяку ненульову ширину  $\delta\nu$ . Це впливає з основного принципу квантової механіки – принципу невизначеності Гейзенберга (неможливо одночасно визначити швидкість або імпульс:  $h = m \cdot v$  та положення мікрочастинки, її координати):  $\delta E \cdot \delta t \geq h/2\pi$ , де  $\delta$  – точність, з якою відома енергія стану, а  $\delta t$  – час існування стану,  $h$  – постійна Планка. Якщо врахувати, що  $\delta E = h \cdot \delta\nu$ , то стає

зрозумілим, що  $\delta\nu$  ніколи не може бути рівною нулю при кінцевому  $\delta t$ , а визначатиметься співвідношенням  $\delta\nu \geq 1/(2\pi\delta t)$ . Це *природна ширина лінії*. Молекули зразка в газах і рідинах рухаються у всіх напрямках відносно джерела випромінювання: деякі – назустріч, а деякі – у напрямку випромінювання. Молекули, що рухаються назустріч кванту випромінювання, сприймають його з дещо більшою частотою, а ті, що віддаляються – з дещо меншою, в порівнянні з молекулами, що рухаються в перпендикулярному напрямку. Це створює невизначеність у частоті, а отже і додатковий внесок у ширину ліній, так зване доплерівське розширення.

Крім цього, ширину спектральної лінії збільшують міжмолекулярні взаємодії, які присутні навіть у газоподібних зразках (зіткнення молекул), і які значні у рідинах та твердих тілах, нарешті необхідно пам'ятати про складну природу коливальних та електронних переходів, і яка також робить свій внесок у величину  $\delta\nu$ . В результаті виходять не вузькі лінії, як в газоподібних спектрах атомів, а широкі смуги поглинання молекул.

У більшості випадків хімік виконує експерименти з речовинами, розчиненими у відповідному розчиннику, при цьому оберտальний спектр отримати неможливо, оскільки молекули обертаються не вільно, а обмінюються енергією між собою за рахунок зіткнень, тому зникають і певні квантовані оберտальні рівні енергії, зливаючись в безперервний енергетичний континуум. Це призводить до зникнення оберտальної складової коливальних та електронних спектрів та, відповідно, до розширення коливальних та електронних смуг поглинання у цих спектрах. Коливання атомів у молекулах значно меншою мірою схильні до впливу міжмолекулярних взаємодій, тому коливальні спектри можна отримувати і в рідкому і в твердому агрегатному станах, а в електронних спектрах смуги поглинання, що характеризують переходи між деякими електронними станами, іноді виглядають у вигляді «гребінця», розбиваючись на ряд під-смужок (виявляючи так звану коливальну тонку структуру), які відображають переходи в різні коливальні стани збудженого електронного стану. На Рис. 17 наведено електронні спектри

поглинання в інертному розчиннику, в якому одна з електронних смуг має чітко виражену тонку коливальну структуру, та в полярному, де за рахунок зазначених ефектів коливальна структура «зрівняна».

На практиці не всі смуги поглинання виявляються на спектрі навіть за дотримання умови Бора, це визначається так званими правилами відбору, однаковими для всіх видів спектроскопії, згідно з якими, щоб відбулось поглинання кванта електромагнітного випромінювання молекулою речовини, крім дотримання умов Бору необхідно, щоб при зміні станів змінювався і електричний дипольний момент молекули  $\mu = q \cdot R$ , який характеризує розподіл у ній електричних зарядів.

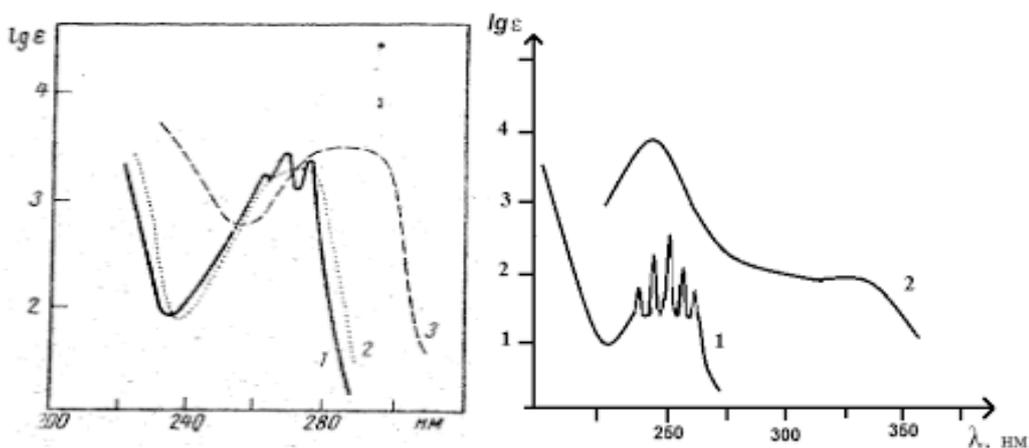


Рисунок 17 – Електронні спектри поглинання в інертному та полярному розчиннику

Два електричних заряди, рівних за величиною і протилежних за знаком,  $+q$  і  $-q$ , що знаходяться на відстані  $R$  один від одного, і є електричним диполем, який є вектором, напрям якого прийнятий від від'ємного полюса до додатного. Таким чином, якщо в молекулі «центри тяжіння» додатних та від'ємних зарядів не збігаються, то кажуть, що молекула полярна, і мірою цієї полярності є дипольний момент. Дипольний момент багатоатомної молекули можна оцінити з допомогою векторного складання дипольних моментів окремих зв'язків. Очевидно, що дипольний момент таких молекул, як  $O_2$ ,  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$  дорівнюватиме нулю, в той час як молекули  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  мають дипольний момент. Кожна  $n$ -атомна молекула нелінійної будови може здійснювати  $3n-6$ , а лінійного –  $3n-5$  незалежних видів

коливань. Навіть якщо постійний дипольний момент відсутній, як, наприклад, у лінійної молекули  $\text{CO}_2$ , то, наприклад, поперечне згинальне (деформаційне) коливання, а також асиметричне валентне коливання, призведе до виникнення періодично змінюється дипольного моменту, і воно вже виявить себе в інфрачервоному спектрі, на відміну від симетричного валентного, яке не супроводжується виникненням дипольного моменту, а тому в спектрі буде неактивним.

### *Основний закон поглинання*

При дослідженні спектрів поглинання часто нам бажано знати не тільки якість (число та довжини хвиль смуг поглинання), але і кількість випромінювання, що поглинуто (інтенсивність). Формально закон поглинання виконується для будь-яких частот – від інфрачервоних до ультрафіолетових.

Основний закон поглинання є об'єднанням законів, відкритих Ламбертом, Бугером і Бером. У математичній формі закон записується як

$$I = I_0 e^{-kcl}, \quad (23.3)$$

де  $I_0$  – інтенсивність випромінювання, що падає на зразок;  $I$  – інтенсивність випромінювання, що пройшло крізь зразок;  $k$  – коефіцієнт поглинання, який залежить від природи середовища, що поглинає, довжини хвилі і температури;  $c$  – концентрація;  $l$  – товщина шару, що поглинає.

Цей закон виконується для паралельного пучка монохроматичного випромінювання за умови відсутності взаємодії між частками. Частіше закон використовують у логарифмічній формі:

$$D = \lg I_0/I = \varepsilon cl, \quad (23.4)$$

де  $D$  – оптична густина;  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт екстинкції; якщо використовується десятичний логарифм, а  $[c] = \text{моль/дм}^3$  і  $[l] = \text{см}$ . Окрім оптичної густини, на практиці користуються величиною пропускання  $T = I/I_0$ .

## *Відображення спектрів та основні характеристики смуг поглинання*

Сpektри поглинання відображують за допомогою двох пов'язаних величин – фактора інтенсивності і фактора енергії. Як фактор інтенсивності використовують  $T$ ,  $D$ ,  $\varepsilon$ ,  $\lg \varepsilon$ . Як фактор енергії:  $\nu$  – частота,  $\lambda$  – довжина хвилі,  $\tilde{\nu}$  – хвильове число. Використання тих чи інших величин зумовлено зручностями і традиціями.

1. *Електронні спектри поглинання. Ультрафіолетова спектроскопія.*

Усі електрони в молекулах умовно можна поділити на дві групи: атомні і молекулярні (валентні). Атомні електрони розташовані на внутрішніх орбіталях і не беруть участь в утворенні хімічного зв'язку молекули. Молекулярні (інакше валентні) електрони належать до зовнішніх орбіталей, утворюють хімічний зв'язок, охоплюючи ядра кількох атомів.

Розрізняють  $\sigma$ -,  $\pi$ - і  $n$ -молекулярні орбіталі. Електрони, що знаходяться на цих орбіталях, називаються відповідно  $\sigma$ -,  $\pi$ - і  $n$ -електронами.  $\sigma$ -електрони утворюють одинарний зв'язок. При цьому електронні оболонки перекриваються вздовж осі, що з'єднує ядра атомів.  $\pi$ -електрони утворюють кратний зв'язок (подвійний, потрійний). При утворенні  $\pi$ -зв'язку перекриття електронних оболонок здійснюється поза межами осі одинарного зв'язку.  $\sigma$ - і  $\pi$ -орбіталі можуть бути зв'язуючими (приводять до зниження загальної енергії) і розпушуючими (збільшують загальну енергію). Розпушуючі орбіталі позначають зірочкою ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ).  $n$ -електрони (неподілені пари), хоч і належать до зовнішніх орбіталей, локалізовані поблизу окремих атомів, охоплюють незв'язуючі орбіталі і в утворенні ковалентного зв'язку участі не беруть. За енергіями означені молекулярні орбіталі розміщують в ряд, що показано на рис 18.

При поглинанні квантів енергії можливі такі переходи:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ . Як видно з рис. 18, електронні переходи різняться за енергіями і відповідно місцем у спектрі. Найбільша енергія потрібна для  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходів.

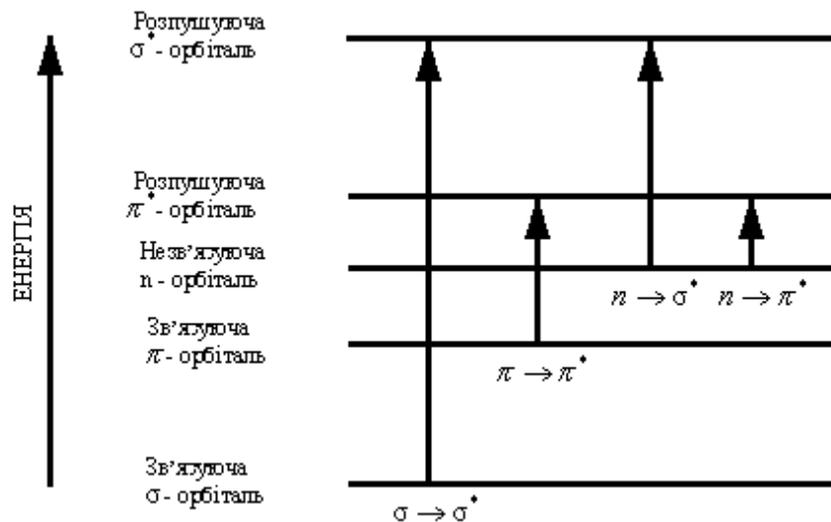


Рисунок 18 – Типи молекулярних орбіталей та електронних переходів між ними

Тому насичені органічні сполуки поглинають електромагнітне випромінювання в області ультрафіолету ( $\lambda < 170$  нм) і для нашого зору безкольорові. Наявність у насичених сполуках атомів з неподіленою парою дає імовірність  $n \rightarrow \sigma^*$  – переходів, що здійснюються на довших хвилях,  $\pi \rightarrow \pi^*$  – переходи виникають в молекулах, що мають кратний зв'язок. Переходи  $n \rightarrow \pi^*$  спостерігаються у тих сполуках, де гетероатом (O, N, S) зв'язується кратним зв'язком з іншим атомом. У простих несполучених системах ці переходи є найбільш довгохвильовими. При сполученні кратних зв'язків вища зв'язуюча  $\pi$ -орбіталь може мати більшу енергію, ніж незв'язуюча  $n$ -орбіталь, і тоді найбільш довгохвильовою буде  $\pi \rightarrow \pi^*$  смуга. Таким чином, знаючи будову молекули, можна передбачити можливість того чи іншого переходу. Але це ще не означає, що смуга, яка йому відповідає, буде інтенсивною, бо інтенсивність визначається імовірністю електронного переходу (оцінюється величиною сили осцилятора), яка може змінюватись у межах кількох порядків.

З викладеного вище ясно, що наявність певних груп атомів у молекулах зумовлює поглинання в тій чи іншій області спектра. Групи атомів, що зумовлюють поглинання у видимій частині спектра, одержали назву хромофорів. Крім того, наявність в молекулах деяких груп (OH, NH<sub>2</sub>, SH), які самі не поглинають у видимій частині спектра, але дають можливість зсуву в спектрі основної групи поглинання та збільшення його інтенсивності, називаються ауксохромами. Ауксохромми, зазвичай, викликають появу поглинання при більш

великих довжинах хвиль, ніж це зазвичай властиво даному хромофору. Представниками ауксохромів є групи  $-SH$ ,  $-NH_2$  та  $-OH$ . Ці обставини беруть до уваги, синтезуючи сполуки – барвники.

Що ж відбувається з поглинутим випромінюванням? Час життя збуджених станів молекули дуже незначний, молекули втрачають енергію збудження і повертаються в основний стан. Однак більшість молекул випромінює цю енергію у вигляді фотона не тієї ж довжини хвилі, що була поглинута, а дезактивуються в процесі зіткнень, при цьому надлишок енергії втрачається у вигляді теплоти. Якраз з цієї причин розчин чи речовина забарвлені. Якщо б випромінювання випускалось повністю, то вони виглядали би безколірними.

Електронні спектри молекул знайшли широке використання в кількісному і якісному аналізі, при вивченні міжмолекулярної взаємодії.

Віднесення смуг поглинання до певних типів переходів – досить складна задача. Тому віднесення смуг поглинання складних молекул проводять за емпіричними ознаками.

## *2.Обертальна спектроскопія. Мікрохвильові спектри*

Згідно з законами квантової механіки енергія обертального руху молекули є функцією обертального квантового числа:

$$E_{об.} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1), \quad (23.5)$$

де  $j = 0, 1, 2, \dots$  – обертальне квантове число,  $I = \sum m_i r_i^2$  – момент інерції молекули.

Згідно з правилами відбору для обертальних переходів дозволеними є тільки ті, для яких обертальне квантове число змінюється на 1. З урахуванням цього маємо:

$$\nu = \frac{\Delta E_{об.}}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I} 2(j+1) = 2B(j+1), \quad (23.6)$$

де  $B = h/(8\pi^2 I)$  – обертальна стала молекули.

Тобто обертальний спектр молекули зображується серією ліній, що відстоять одна від одної на  $2B$ . Обертальна стала  $B$  молекули прямо залежить від моменту інерції молекули, тобто її геометричної

будови. Ці обставини використовують для дослідження геометрії молекул. Задаючися певною геометрією, обчислюють момент інерції і порівнюють його з тим, що знайдено із обертового спектра. Рівність обчисленого і експериментального моментів інерції означає, що запропонована геометрія відповідає дійсній будові молекули.

### 1. Коливальна спектроскопія. Інфрачервоні спектри

Атоми в молекулах або кристалах весь час знаходяться у коливальному русі. Енергія цього руху квантується. В гармонічному наближенні енергія осцилятора виражається формулою:

$$E_{\text{кол}} = h \cdot \nu_0 \cdot (\nu + 1/2), \quad (23.7)$$

де  $E$  – дозволена коливальна енергія;  $\nu_0$  – власна частота коливання;  $\nu = 0, 1, 2, \dots$  – коливальне квантове число.

В силу цього в разі переходу молекули з одного коливального стану в інший поглинається або випромінюється квант енергії з частотою, що відповідає відстані між енергетичними рівнями. Для гармонічного осцилятора правилами відбору дозволені переходи тільки між сусідніми рівнями ( $\Delta\nu = \pm 1$ ). Зважаючи на це, одержуємо чудову особливість: частота поглинання гармонічного осцилятора дорівнює його властивій частоті коливання:

$$\nu_{\text{погл}} = \frac{E_1 - E_0}{h} = \frac{h \cdot \nu_0 [( \nu + 1 + 1/2 ) - ( \nu + 1/2 )]}{h} = \nu_0. \quad (23.8)$$

При цьому коливальні рівні знаходяться між собою на однаковій відстані.

Реальні коливання в дійсності є ангармонічними. В цьому випадку енергія описується іншим рівнянням, в якому до уваги береться коефіцієнт ангармонічності ( $x_e$ ), який знаходять експериментально:

$$E_{\text{кол.}} = h\nu_0(\nu + 1/2) - h\nu_0 x_e (\nu + 1/2)^2. \quad (23,9)$$

Тепер відстань між коливальними рівнями не є постійною величиною, а зменшується в міру зростання квантового числа. Частота поглинання кванта при цьому не дорівнює властивій частоті коливання. Однак з'являється інша цікава властивість. Правила

відбору тепер вже дозволяють переходи не тільки між сусідніми, але і між більш віддаленими рівнями. При цьому частота поглинання для переходів з нульового рівня на дозволених визначається співвідношенням:

$$\nu_{\text{погл}} = \nu_0 \nu' [1 - x_e (\nu' + 1)], \quad (23.10)$$

де  $\nu'$  – квантове число рівня, на який відбувається перехід.

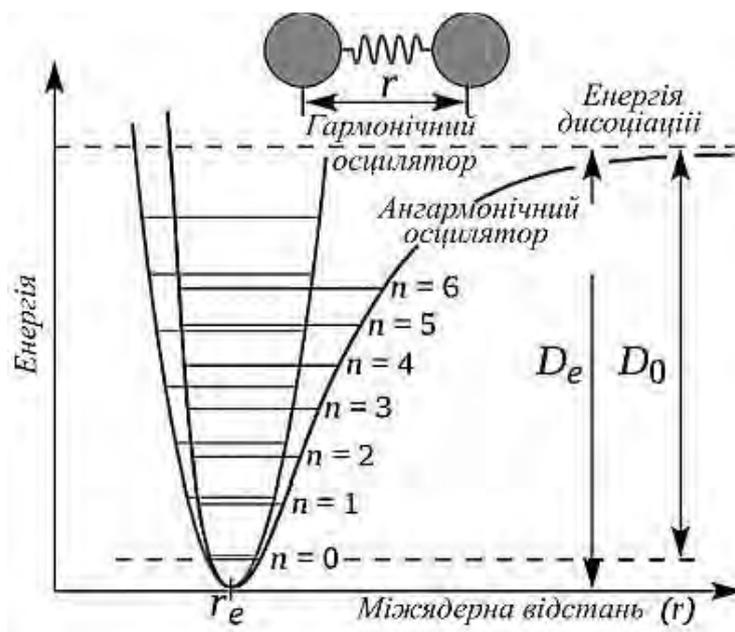


Рисунок 19 – Схема енергетичних рівнів гармонійного та ангармонійного осцилятора

Складний багаточастковий коливальний рух багатоатомної молекули, як і будь-яке складне коливання, можна розкласти на прості складові гармонічні коливання, пов'язані з геометрією молекули, яка дозволяє певні ступені коливальної свободи, тобто певну кількість фізично і математично незалежних гармонічних коливань. Такі коливання одержали назву нормальних і тісно пов'язані, як відзначено вище, з геометрією молекули.

Нелінійна молекула з  $n$  атомами має  $3n-6$  нормальних коливань. Число нормальних коливань для лінійної  $n$ -атомної молекули розраховують як  $3n-5$ .

Слід пам'ятати, що число смуг у повному коливальному спектрі внаслідок виродження коливальних енергій для високосиметричних молекул може виявитися меншим, ніж число дозволених нормальних

коливань. Сильна ангармонічність, навпаки, може привести до появи інтенсивних обертонів і складових частот, тобто до збільшення числа спостерігаємих смуг.

Нормальні коливання багатоатомних молекул розподіляють на дві групи: валентні (позначаються  $\nu$ ), що пов'язані із зміною довжини зв'язку, і деформаційні (позначаються  $\delta$ ), які супроводжуються зміною кутів між зв'язками. Кожне з коливань може бути симетричним і антисиметричним. Для складних молекул можливі більш тонкі класифікації нормальних коливань.

В ІЧ-спектрі виявляються не будь-які коливання, а лише ті, що викликають зміну дипольного моменту молекули. Загалом ця умова пояснюється так: будь-яка хвиля випромінювання є електромагнітним полем, і для його виникнення необхідна осциляція (зміна щільності) електричних зарядів. У молекулах ядра коливаються у середньому полі електронів. При цьому внаслідок періодичного перерозподілу додатних та від'ємних зарядів може змінюватись дипольний момент. Якщо це відбувається, то ІЧ – випромінювання поглинається з тими самими частотами, з якими осцилює дипольний момент. Теорія показує, що інтенсивність смуги поглинання залежить від величини зміни дипольного моменту при коливанні атомів, якщо зміщення дорівнює нулю, як це відбувається в гомоядерних молекулах  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  та ін., то інтенсивність смуги поглинання дорівнює нулю і в ІЧ-спектрі вона не реєструється. Тому коливання таких молекул, як  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HCl}$  виявляються в ІЧ-спектрах, а коливання симетричних молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  не виявляються.

Коливання молекул можуть бути описані за моделями гармонійного та ангармонічного осцилятора. З точки зору моделі гармонічного осцилятора, двохатомна молекула являє собою дві маси  $m_1$  і  $m_2$ , з'єднані пружиною з постійною сталою  $k$ , і яка не має маси. У такому випадку частота коливання атомів молекули вздовж лінії, що проходить крізь центри їх мас, дорівнює:

$$v = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}; \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}; \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}. \quad (23.11)$$

де  $\tilde{\nu}$  – хвильове число,  $\text{см}^{-1}$ ;  $c$  – швидкість світла  $3 \cdot 10^{10}$ ;  $k$  – силова стала зв'язку, діна/см;  $\mu_{\text{AB}}$  – наведена маса двохатомного угруповання АВ, г.

$$\begin{aligned} v &= \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{AB}}}} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{M_{\text{AB}} / N_{\text{A}}}} = \sqrt{\frac{N_{\text{A}}}{2\pi c}} \cdot \sqrt{\frac{k}{M_{\text{AB}}}} = \\ &= \frac{\sqrt{6,02 \cdot 10^{23}}}{2 \times 3,14 \cdot 3 \cdot 10^{10}} \cdot \sqrt{\frac{k}{M_{\text{AB}}}} = 4,1 \cdot \sqrt{\frac{k}{M_{\text{AB}}}} \\ v &\approx 4,1 \cdot \sqrt{\frac{k}{M_{\text{AB}}}} \left[ \text{см}^{-1} \right] \end{aligned}$$

З наведених розрахунків випливає, що частота коливань двохатомного осцилятора залежить від силової постійної  $k$ , яка, у свою чергу, пов'язана з енергією зв'язку між двома атомами, а також від маси атомів при коливанні. Потенційна енергія гармонійного осцилятора пов'язана з відхиленням відстані між атомами  $x$ :  $E_{\text{пот}} = 1/2 k x^2$ . Для багатоатомних молекул коливання носять складніший характер і наближення гармонійного осцилятора не застосовується.

Як легко бачити із (23.10), внаслідок ангармонічності стали можливими переходи з приблизно подвоєною, потроєною і т.д. частотою. Вони одержали назву обертонів. Більш того, наявність ангармонічності в складних молекулах дозволяє наявність складових частот, тобто таких, які викликані одночасовим збудженням двох або більше коливань.

Графік потенційної енергії є параболою, симетричною щодо початкового положення атомів у стані спокою ( $r_e$ ). Відповідно до квантової механіки, енергетичні стани молекули квантовані, тобто є дискретними. Подібні квантовані стани називають коливальними рівнями, які відстояють один від одного на однаковій відстані, і їхня енергія може бути обчислена за рівнянням:

$$E_i = \left( \nu_i + \frac{1}{2} \right) \cdot h \cdot \nu_0; \quad \nu_i = 0, 1, 2, \dots,$$

де  $\nu_i$  – хвильове квантове число;  $\nu_0$  – частота власних коливань атомів у молекулі. При  $\nu_i = 0$  молекула знаходиться на найнижчому коливальному рівні, і коливальна енергія в такому стані дорівнює  $E = \frac{1}{2}h \cdot \nu_0$ . Ця енергія завжди притаманна молекулі, її не можна відібрати (причина неможливості досягнення абсолютного нуля). У наближенні гармонійного осцилятора дозволені лише переходи з  $\Delta\nu = \pm 1$ , тобто на сусідні рівні (правило відбору). Реальні коливання в дійсності є ангармонічними. В цьому випадку енергія описується іншим рівнянням, в якому до уваги береться коефіцієнт ангармонічності ( $x_e$ ), який знаходять експериментально.

Ангармонічність проявляється, якщо величина дипольного моменту змінюється не пропорційно до зміщення атомів, тоді відстань між коливальними рівнями перестає бути незмінною, а зменшується зі зростанням квантового числа. Однак з'являється інша цікава властивість. Правила відбору тепер дозволяють переходи не тільки між сусідніми, але і між віддаленими рівнями, внаслідок чого у спектрах спостерігатися переходи з  $\Delta\nu = \pm 2$  – обертони. Як правило, частота обертона попадає в область  $2\nu_1 - b$ , де  $b = 2-10 \text{ см}^{-1}$ , тобто зсовуються в бік менших частот – до мікрохвильових, що відображено на рис. 20.

Якщо обертон збігається за частотою з будь-яким фундаментальним коливанням, проявляється резонанс Фермі, який призводить до появи двох смуг поглинання приблизно однакової інтенсивності, тоді як очікується наявність лише однієї фундаментальної смуги.

Складний багаточастковий коливальний рух багатоатомної молекули, як і будь-яке складне коливання, можна розкласти на прості складові гармонічні коливання, пов'язані з геометрією молекули, яка дозволяє певні ступені коливальної свободи, тобто певну кількість фізично і математично незалежних гармонічних коливань. Такі коливання одержали назву нормальних.

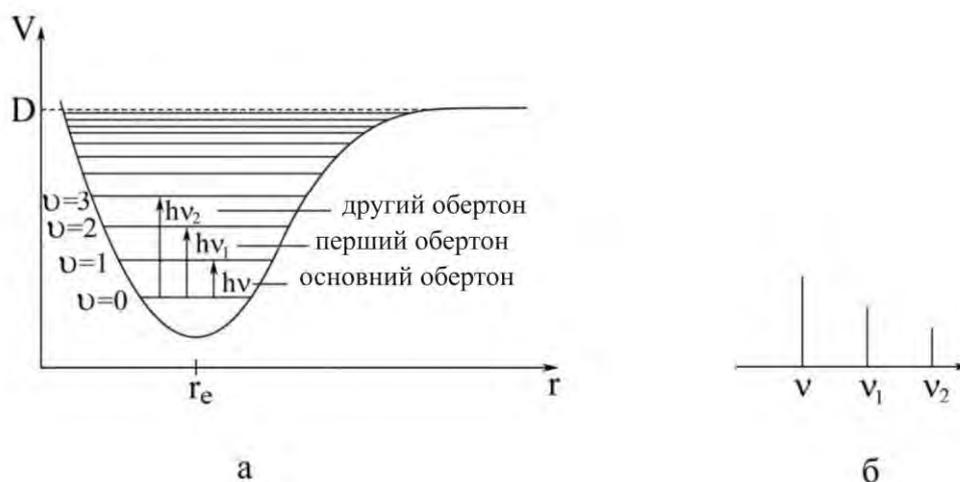


Рисунок 20 – Енергетичні рівні антигармонічного осцилятора

Нелінійна молекула з  $n$  атомами має  $3n-6$  нормальних коливань. Число нормальних коливань для лінійної  $n$ -атомної молекули розраховують як  $3n-5$ .

Слід пам'ятати, що число смуг у повному коливальному спектрі внаслідок *виродження* коливальних енергій для високо симетричних молекул (тоді коливання відбуваються з однаковою частотою і накладаються один на інший) може виявитися меншим, ніж число дозволених нормальних коливань. Сильна ангармонічність, навпаки, приводить до появи інтенсивних обертонів і складових частот, тобто до збільшення числа смуг, які спостерігаються.

Нормальні коливання багатоатомних молекул розподіляють на дві групи: *валентні* (позначаються  $\nu$ ), що пов'язані із зміною довжини зв'язку, і *деформаційні* (позначаються  $\delta$ ), які супроводжуються зміною кутів між зв'язками. Кожне з коливань може бути симетричним і антисиметричним. Для складних молекул можливі більш тонкі класифікації нормальних коливань.

Існують два типи коливальних спектрів – інфрачервоні (ІЧ) і комбінаційного розсіяння (КР). Вони відрізняються природою виникнення, умовами одержання і реєстрації. Щоб мати повну коливальну картину молекули або кристала, треба мати обидва спектри. При цьому в ІЧ-спектрах проявляються (активні) лише ті коливання, що приводять до зміни дипольного моменту молекули.

Навпаки, в КР–спектрах активними є коливання, що викликають зміну поляризованості (об'єму) молекули.

ГЧ–спектри відтворюють, як описано вище, картину коливальних рівнів молекули. Оскільки коливальна енергія порівняно невелика, картина коливальних рівнів виявляється дуже чутливою до будови молекули. Чутливість настільки висока, що система рівнів виявляється різною не тільки для різних молекул, але часто і для різних конформаційних ізомерів однієї і тієї ж молекули, (область деформаційних коливань). Ця область також називається областю "відбитків пальців", так як інтенсивність та положення смуг поглинання є суто індивідуальними для кожної конкретної органічної речовини.

Ця властивість ГЧ–спектрів робить їх одним із найпотужніших і зручних засобів для ідентифікації речовин. Більш того, коливальні рівні чутливі не тільки до будови молекул, але й до їх оточення, яке впливає на молекули речовини, що досліджується, і приводить до зсуву рівнів і, відповідно, смуг поглинання. Це дає неоціниму користь досліднику, який вивчає вплив на властивості речовини характеру внутрішньої і міжмолекулярної взаємодії, зумовленої різним агрегатним станом або різним середовищем, в якому знаходяться молекули, що досліджуються.

ГЧ–спектри відтворюють, як описано вище, картину коливальних рівнів молекули. Оскільки коливальна енергія порівняно невелика, картина коливальних рівнів виявляється дуже чутливою до будови молекули. Чутливість настільки висока, що система рівнів виявляється різною не тільки для різних молекул, але часто і для різних конформаційних ізомерів однієї і тієї ж молекули, не говорячи вже про структурні ізомери. Це означає, що настільки ж різними є коливальні спектри різних речовин. Ця властивість ГЧ–спектрів робить їх одним із найпотужніших і зручних засобів для ідентифікації речовин. Більш того, коливальні рівні чутливі не тільки до будови молекул, але й до їх оточення, яке впливає на молекули речовини, що досліджується, і приводить до зсуву рівнів і, відповідно, смуг поглинання. Це дає неоціниму користь досліднику, який вивчає вплив

на властивості речовини характеру внутрішнє– і міжмолекулярної взаємодії, зумовленої різним агрегатним станом або різним середовищем, в якому знаходяться молекули, що досліджуються.

Разом з тим виявилось, що у більшості молекул існує частина рівнів, що володіють достатньо високим консерватизмом. Ці рівні пов'язані з наявністю в молекулах відповідних структурних елементів (груп атомів), коливання яких в суттєво меншій мірі залежать від оточення (як зовнішнього, так і внутрішнього, тобто складу решти молекули). Природно, що смуги поглинання, що відповідають переходам між цими рівнями, проявляються практично в одній і тій же частині коливального спектра. Ця властивість окремих функціональних груп, незалежно від того, в яку молекулу вони входять, зберігати достатньо незмінними частоти своїх коливань, а значить положення відповідних смуг в спектрі, одержала назву характеристичності. Відповідні частоти коливань (смуг в спектрі) називаються характеристичними і для багатьох функціональних груп наводяться в спеціальних довідниках, наприклад, у спектрах спиртів характеристична чистота O–H дорівнює  $3683 \text{ см}^{-1}$ .

#### *Методика використання молекулярних спектрів.*

##### *Якісний аналіз*

Молекулярна спектроскопія – один з найпотужніших методів якісного аналізу. Підставою для її застосування для цього є той факт, що молекулярний спектр будь-якої сполуки є суто індивідуальним. Для якісного аналізу можна використовувати всі види молекулярних спектрів. Але найбільше розповсюдження знайшли коливальні, зокрема, інфрачервоні спектри. Це пов'язано з тим, що інфрачервоні спектри дуже чутливі до структури молекул і мають зручні для аналізу особливості, наприклад, характеристичні частоти. Крім того, техніка одержання інфрачервоних спектрів достатньо проста.

Інфрачервоні спектри можуть використовуватися для якісного аналізу як окремо, так і в комплексі з іншими методами. Зрозуміло, що останній варіант має перевагу. При цьому висновки, що робляться

про будову сполуки на підставі аналізу інфрачервоних спектрів, часто є остаточними.

За допомогою інфрачервоних спектрів вирішуються дві задачі якісного аналізу: ідентифікація хімічної сполуки і структурний аналіз. Ідентифікація полягає у з'ясуванні остаточного складу і молекулярної будови сполуки. Структурний аналіз може використовуватися як окрема задача або як старт на шляху ідентифікації сполуки і полягає в установленні в молекулі певних структурних елементів. Зрозуміло, що використання тієї чи іншої процедури залежить від вихідних даних.

Якщо речовина, що аналізується, належить до відомих сполук, то методика вирішення задачі ідентифікації досить проста. Вона складається з двох етапів.

Перший – одержання інфрачервоного спектра речовини, що досліджується. У разі відсутності таких даних попереднім етапом ідентифікації є структурний аналіз. При цьому треба мати на увазі, що для одержання кращого розділення смуг поглинання спектри речовини у різних областях інфрачервоного діапазону треба вимірювати в різних умовах експерименту (концентрація, товщина кювети, швидкість сканування). Звичайно спектр вимірюють у два етапи. На першому одержують оглядовий спектр для всієї інфрачервоної області. А на другому одержують детальні спектри для найбільш насичених смугами областей спектра. Для органічних речовин, наприклад, інфрачервоний спектр має три характерні області: 2500-4000  $\text{cm}^{-1}$  – область валентних коливань зв'язків елемент-водень; 1500-2500  $\text{cm}^{-1}$  – область “відбитків пальців”, в яку попадають валентні коливання одинарних зв'язків без водню, а також більшість деформаційних коливань. Звичайно найбільш насичена смугами область 600-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Тому бажано у цій області мати найбільш якісний спектр з найбільшим розділенням смуг.

Другий – порівняння одержаного спектра із спектрами відомих сполук, які наводяться у атласі інфрачервоних спектрів. Підставою для висновку, чим є речовина, що досліджується, є повний збіг у всіх

деталях (кількість смуг поглинання, їх положення та інтенсивність) її спектра і спектра із атласу.

Задача пошуку спектра у атласі суттєво полегшується, якщо відомі якісь попередні дані. Наприклад, є припущення або дані про належність речовини, що досліджується, до певного класу або групи відомих речовин.

У разі відсутності таких даних попереднім етапом ідентифікації є структурний аналіз. Як і у випадку ідентифікації, по-перше, треба одержати спектр речовини, що досліджується.

Другий етап полягає в аналізі спектра. Часто при вирішенні задачі структурного аналізу попередньо відомо бруто-склад речовини. Якщо це так, записують можливі хімічні формули сполук, що можуть відповідати даному бруто-складу. На підставі цього з'ясовуються можливі класи сполук, до яких може належати речовина, що досліджується. Це дає можливість припустити наявність у молекулі певних структурних груп. Далі використовується одна з найважливіших властивостей інфрачервоних спектрів – характеристичність частот коливання. Для цього спектр аналізується на наявність у ньому смуг поглинання, що відповідають заданим групам. З цією метою перш за все аналізується область  $1500 - 4000 \text{ см}^{-1}$ , в якій аналізуються валентні коливання зв'язків за участю водню і подвійних та потрійних зв'язків, які мають найвищу характеристичність. Здебільшого, наявність таких смуг у спектрі дає можливість уже на цьому етапі зробити досить однозначний висновок щодо будови сполуки і, таким чином, вирішити задачу структурного аналізу. Для остаточного висновку порівнюють спектр, що досліджується, із спектром речовини, яка припускається на підставі структурного аналізу із атласу інфрачервоних спектрів відомих речовин.

У випадку, коли про речовину, що досліджується, попередньо нічого не відомо, вирішення задачі ідентифікації або структурного аналізу нічим не відрізняється від викладених вище випадків. Вони лише ускладнюються необхідністю розглядання більшої кількості можливих варіантів.

### *Кількісний аналіз*

В основі використання молекулярних спектрів для кількісного аналізу лежить закон поглинання Ламберта–Бугера–Бера (див. (23.4)). З цією метою можуть використовуватися як електронні, так і коливальні спектри. Вибір залежить від наявності відповідних приладів. На практиці частіше використовують електронні спектри поглинання. Кілька загальних зауважень щодо методики кількісного аналізу.

Для дослідження, як правило, вибирають смугу поглинання з найбільшою інтенсивністю. Для визначення концентрації речовини найчастіше використовують метод калібровочного графіка. Для цього вимірюють інтенсивність поглинання зразків кількох відомих концентрацій. По осі ординат краще відкладати оптичну густину, що приведена до однієї товщини зразка. В цьому випадку залежність від концентрації має лінійний характер, що полегшує використання графіка і збільшує точність визначення концентрації.

Однією з переваг використання молекулярних спектрів для кількісного аналізу є можливість у багатьох випадках дослідження сумішей без їх розділення. Для цього для дослідження вибирають таку смугу поглинання речовини, яка не перекривається смугами поглинання інших речовин у суміші.

Але слід мати на увазі, що для кількісного аналізу зразки у твердому стані треба використовувати дуже обережно. Це пов'язано з тим, що при визначенні інтенсивності поглинання зразків у твердому стані необхідно враховувати ефекти відбиття і розсіяння. Щоб їх уникнути або зрівняти у серії досліджень, використовують спеціальні методики. Але найкраще перевести зразок у розчин.

#### *Забарвленість розчинів.*

Теорія кольоровості виникла в зв'язку з розвитком хімії синтетичних органічних барвників. Вперше залежність між їх будовою й кольором дослідили К. Ліберман і К. Гребе (1869). О. Вітт припустив в 1876 р. так звану хромофорну теорію, відповідно до якої за колір органічних сполук відповідні групи атомів, які містять кратні

зв'язки, наприклад  $-N=N-$ ,  $-N=O$ . Ці групи названі хромофорами (грец. *chroma* – колір і *phoros* – який несе). Р. Нієцький та Г. Армстронг відзначили (1888) виключну роль хромофорів. Значний вплив на колір органічних речовин, відповідно до хромофорної теорії, мали групи  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $NH_2-$ ,  $C_6H_5O-$ ..., названі ауксохромами (грец. *auxo* – збільшую).

Відчуття кольору виникає внаслідок впливу на зоровий нерв електромагнітного випромінення з довжинами хвиль 380-760 нм (видима частина спектра). Сумарна дія електромагнітного випромінювання у вказаному інтервалі викликає відчуття білого кольору, відсутність певного інтервалу довжин хвиль – забарвленого. Біле тіло практично цілком відбиває промені усієї видимої частки спектра, чорне – цілком поглинає їх, кольорове – вибірково поглинає деякі з них. Із зменшенням енергії збудження  $\lambda_{\text{макс}}$  зміщується в довгохвильову частину спектру, при цьому забарвлення змінюється від жовтої до оранжевої, червоної...; така зміна кольору називається його поглибленням/батохромним зрушенням; збільшення енергії збудження, що приводить до зсуву  $\lambda_{\text{макс}}$  в короткохвильову область і зміні забарвлення, яке називається підвищенням кольору або гіпсохромним зрушенням.

Підведемо підсумки: в органічних молекулах з гетероатомами (спрощено, це будь-які атоми, відмінні від вуглецю та водню), крім зв'язувальних та розпушувальних сигма- та  $\pi$ -орбіталей існують ще так звані незв'язувальні  $n$ -орбіталі. Групи, що відповідають  $n\pi$ -переходи, в більшості є хромофорами. Хромофор відповідає за колір речовини, звідки й походить його назва (від дав.-грецької *χρῶμα* – колір, фарба та *φορός* – носій). Майже всі хромофори відносяться до фрагментів органічних молекул з подвій-ними зв'язками та гетероатомами. Існують також певні групи, які самі по собі не є хромофорами, але посилюють здатність хромофорів поглинати світло та модифікують спектр поглинання (зсувають його максимум), такі групи називають ауксохромами.

Що ж відбувається з поглинутим випромінюванням? Час життя збуджених станів молекули дуже малий, молекули втрачають енергію

збудження і повертаються в основний стан. Однак більшість молекул не випускає цю енергію у вигляді фотона для тієї ж довжини хвилі, що і поглинутої, а дезактивуються в процесі зіткнень, при цьому надлишок енергії втрачається у вигляді теплоти, кількості якої надто мало, щоб його можна було детектувати, а кінетична енергія зіткнених молекул зростає. Якраз з цієї причин розчин чи речовина забарвлені. Якщо б випромінювання випускалось повністю, то вони виглядали би безколірними. Іноді випромінювання випускається більш довгохвильове. Це явище розглядають при розгляді флуоресценції.

*Приклади розрахунків контрольних завдань.*

**Задача 1.** Оптична густина розчину  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , що містить 1 мкг/мл  $\text{Fe}^{3+}$ , виміряна при  $\lambda=480$  нм в кюветі довжиною  $l=1$  см і становить  $D = 0,126$ . Обчислити значення молярного коефіцієнта світлопоглинання  $\epsilon$  досліджуваного розчину.

*Розв'язання.* Концентрація  $\text{Fe}^{3+}$  у розчині (в моль/дм<sup>3</sup>) становить:

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{1 \cdot 10^{-6} \cdot 1000}{M_{\text{Fe}}} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$$

$\epsilon$  розраховуємо за законом Ламберта–Бугера–Бера:  $D = \epsilon l c$ , звідки:

$$\epsilon = \frac{D}{l \cdot c} = \frac{0,126}{1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 7,0 \cdot 10^3 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{см}} = 7,0 \cdot 10^2 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{дм}} = 700 \frac{\text{дм}^2}{\text{моль}}$$

**Задача 2.** Оптична густина ( $D$ ) етанольного розчину ретинолу ( $M = 286,5$  г/моль з концентрацією речовини  $C_M = 8,57 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, який знаходиться в кюветі з товщиною шару  $l = 1$  см, при  $\lambda_{\text{макс}} = 325$  нм дорівнює  $D = 0,450$ . Розрахувати енергію, що відповідає  $\lambda_{\text{макс}}$  поглинання ретинолу, а також молярний коефіцієнт поглинання при максимумі поглинання.

*Розв'язання:* Енергія одного фотона ( $E$ ) пов'язана з частотою ( $\nu$ ) коливань електромагнітного випромінювання співвідношенням:  $E = h\nu$  де  $h$  постійна Планка, рівна  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек.

В той же час частота пов'язана з довжиною хвилі ( $\lambda$ ) рівнянням:  
 $v = c/\lambda$ .

Об'єднуємо ці два рівняння та отримуємо:  $E = h \cdot c/\lambda$ , де  $c$  – швидкість світла, що дорівнює  $3 \cdot 10^8$  м/сек. При переході в збуджений стан молекули ретинолу шляхом поглинання одного фотона електромагнітного випромінювання з  $\lambda_{\text{макс}} = 325$  нм, енергія переходу складе:

$$\Delta E = hc/\lambda_{\text{макс}} = 6,62 \cdot 10^{-34} [\text{Дж}\cdot\text{с}] \cdot 3 \cdot 10^8 [\text{м/с}] / 325 \cdot 10^{-9} [\text{м}] = 6,1 \cdot 10^{-19} [\text{Дж}].$$

Енергія, яку поглинає *один моль* молекул ретинолу буде дорівнювати добутку енергії переходу *однієї молекули на число Авогадро* ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ ):

$$\Delta E = 6,1 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,67 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} = 3,67 \cdot 10^2 \text{ Кдж/моль}.$$

Рівняння Бугера – Ламберта – Бера:

$$D = \varepsilon \cdot C_M \cdot l, \text{ звідки } \varepsilon = D / (C_M \cdot l) = 0,450 / (8,57 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1) = 5,25 \cdot 10^2 \text{ л/(моль}\cdot\text{дм)}.$$

### **Задача 3.**

Користуючись даними таблиці, розрахуйте величину, якої бракує (позначена знаком «?»): Оптична густина – 0,345. Молярний коефіцієнт поглинання? Товщина шару – 2 см Концентрація, моль/л –  $4,25 \cdot 10^{-4}$ .

#### *Розв'язання*

1) Закон пов'язує ослаблення світла певної довжини хвилі при проходженні через шар рідини (взагалі будь-яке поглинаюче світло середовища) за формулою:  $D = \varepsilon \cdot l \cdot c$ , де  $D$  – оптична щільність,  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання,  $l$  – товщина шару (див.),  $c$  – молярна концентрація розчину (моль/л);

2) знайдемо за формулою величину  $\varepsilon$ :  $\varepsilon = 0,345 / (2 \cdot 4,25 \cdot 10^{-4}) = 405,88$ .

## Практичне виконання лабораторної роботи.

### 23.1. ВІДНЕСЕННЯ СМУГ ПОГЛИНАННЯ

*Мета роботи:* визначити тип електронного переходу, що відповідає даній смузі.

#### Теоретичні відомості

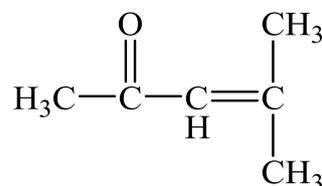
Електронні спектри поглинання складних органічних молекул, які вимірюються в близькій ультрафіолетовій та видимій областях спектра, зумовлені здебільшого  $n \rightarrow \pi^*$  та  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходами. Віднесення смуг поглинання до певних типів переходів – досить складна задача. Для простих молекул існує можливість квантово-хімічного розрахунку спектрів поглинання і визначення на цій підставі типу переходу. Спектри складних молекул теоретичному розрахунку зараз не піддаються. Тому віднесення смуг поглинання складних молекул проводять за емпіричними ознаками, наведеними в табл. 14.

Таблиця 14.

Ознаки	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
Положення смуги в спектрі, $\nu_{max}$	25000-35000 $\text{cm}^{-1}$ 280-350 нм	35000-45000 $\text{cm}^{-1}$ 220-275 нм
Пікова інтенсивність, $\epsilon$	50-150	5000-15000
Зсув максимуму при збільшенні полярності розчинника	до менших довжин хвиль	до більших довжин хвиль

#### Порядок виконання роботи

Розглянувши будову молекули окису мезитилу, можна вказати можливі електронні переходи в цій молекулі.



На спектрах, виданих викладачем (рис. 21а – 21в), визначають  $\nu_{max}$  смуг поглинання у гексані, етанолі і воді. На підставі аналізу положення, інтенсивності і напрямку зсуву смуг поглинання в різних розчинниках, використовуючи табл. 16, роблять висновок щодо належності смуг поглинання окису мезитилу до певних типів

електронних переходів. Визначають основні характеристики ( $\nu_{\max}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$ ,  $A$ ,  $f$ ) смуги поглинання. Роблять висновок щодо імовірності даного електронного переходу.

На спектрах визначають  $\nu_{\max}$  смуг поглинання у гексані, етанолі і воді. На підставі аналізу положення, інтенсивності і напрямку зсуву смуг поглинання в різних розчинниках, використовуючи табл. 23.2, роблять висновок щодо належності смуг поглинання окису мезитилу до певних електронних переходів. Визначають основні характеристики ( $\nu_{\max}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$ ,  $A$ ,  $f$ ) смуги поглинання, вказаної викладачем, і роблять висновок щодо імовірності даного електронного переходу.

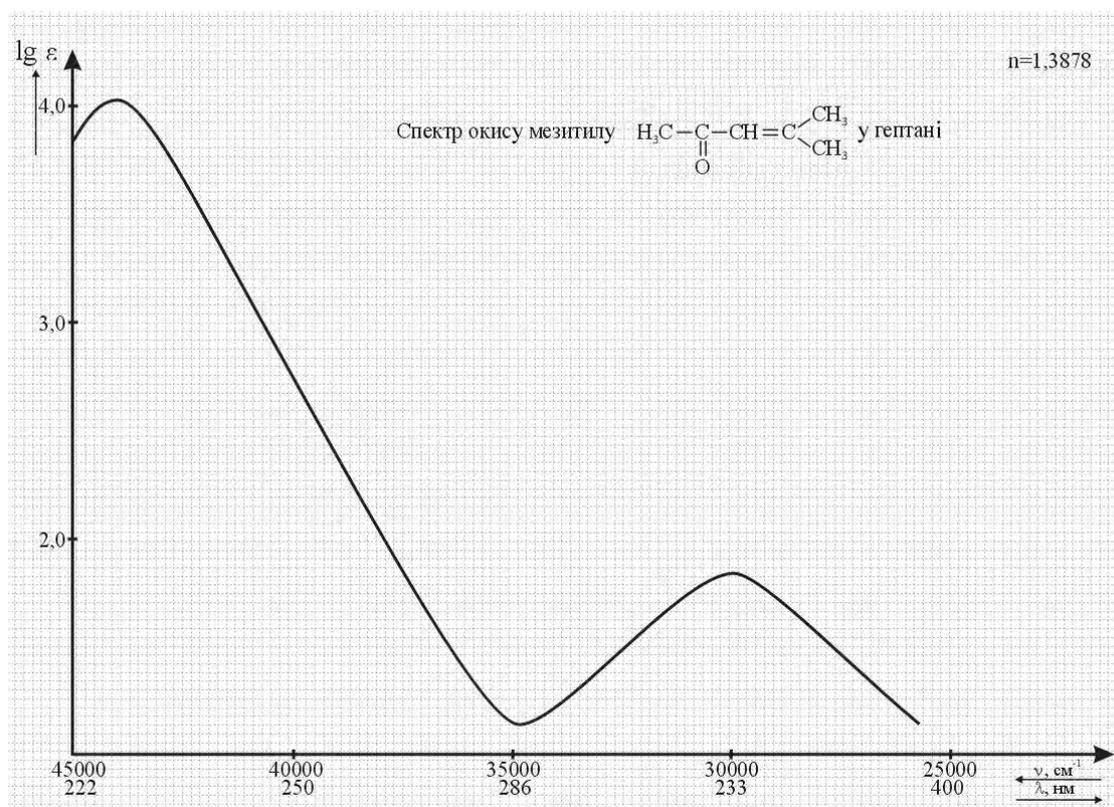


Рисунок 21а – Спектр окису мезитилу в інертному розчиннику - гептані

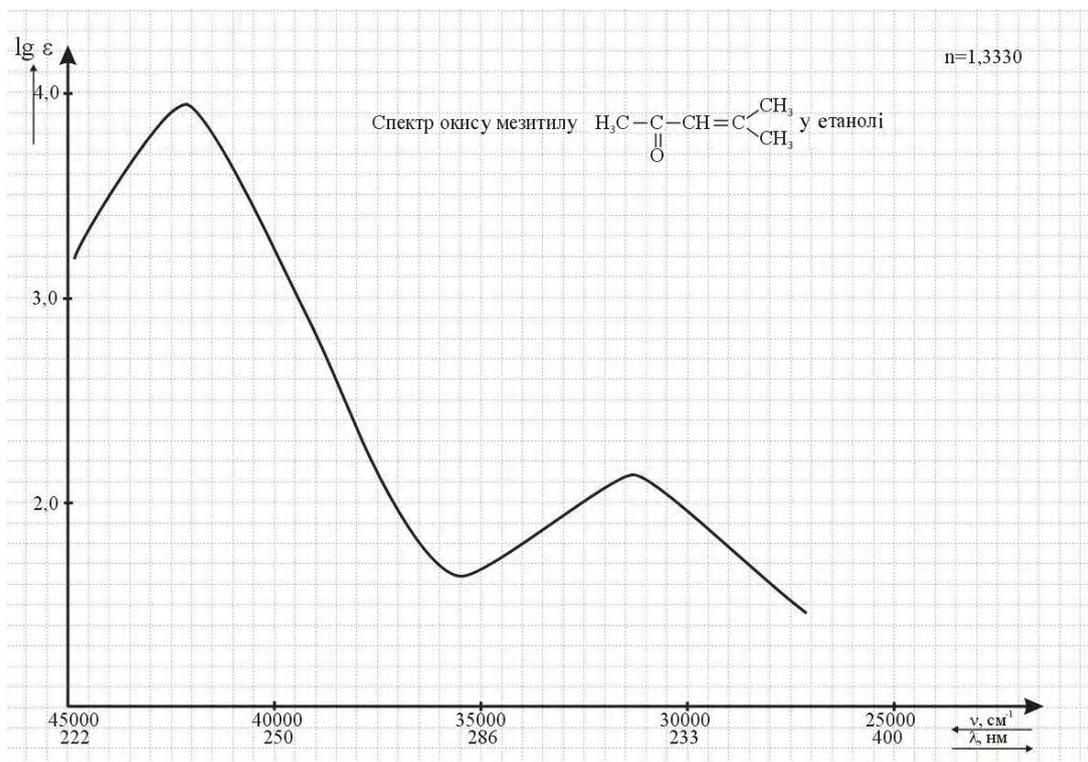


Рисунок 21б – Спектр окису мезитилу в етанолі

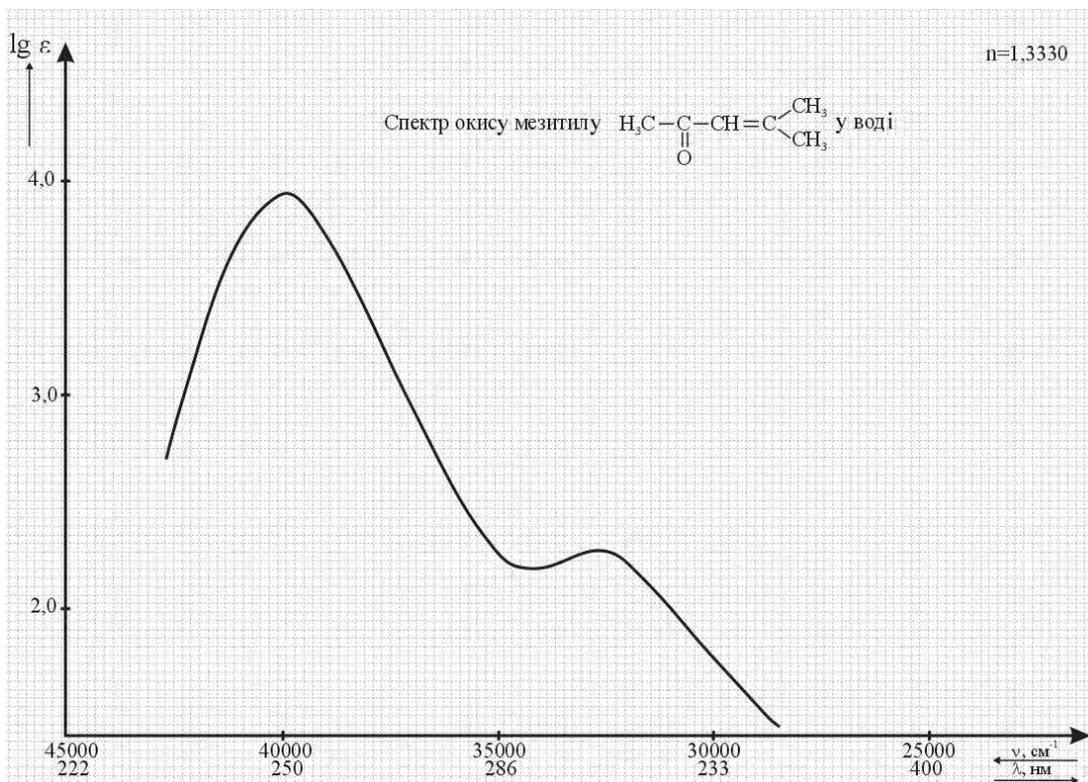


Рисунок 21в – Спектр окису мезитилу в полярному розчиннику – воді.

## 23.2. ВПЛИВ РОЗЧИННИКІВ НА ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ

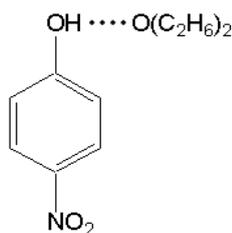
*Мета роботи:* вивчення міжмолекулярної взаємодії у розчинах за допомогою електронних спектрів.

### *Теоретичні відомості*

Міжмолекулярна взаємодія у розчинах має значний вплив на електронні спектри поглинання. Наявність значної міжмолекулярної взаємодії у розчині приводить до зникнення коливальної структури смуги поглинання. У випадку сильної міжмолекулярної взаємодії смуга поглинання при цьому може ще і зсуватися, тобто змінюється положення її максимуму. Це пояснюється тим, що під впливом розчинника змінюється відстань між основним і збудженим рівнями молекули. Особливо різкий зсув смуг поглинання спостерігається при утворенні стійких міжмолекулярних комплексів, наприклад, водневого зв'язку.

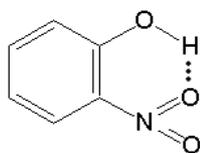
Величина зсуву максимуму поглинання, як правило, виявляється пропорційною енергії (силі) міжмолекулярної взаємодії. Ці обставини часто використовують для розпізнавання орто- і пара-ізомерів похідних бензолу, наприклад, орто- і паранітрофенолів.

Паранітрофенол в ефірі утворює сильний міжмолекулярний водневий зв'язок:



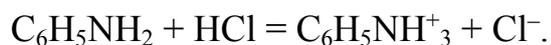
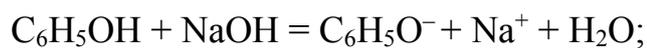
Тому при переході від інертного розчинника до етеру смуга поглинання зсувається в бік більших довжин хвиль.

В орто-нітрофенолі атом водню OH-групи вже бере участь в утворенні внутрішньо молекулярного водневого зв'язку:



Тому при його розчиненні в етері міжмолекулярний водневий зв'язок не утворюється. Це приводить до того, що орто-нітрофенол взаємодіє з етером в незначній мірі, і смуга поглинання при зміні інертного розчинника на етер зсувається в меншій мірі.

Метод заміни розчинника зручно використовувати для виявлення фенолів та анілінів. Аніліни – слабкі основи, а феноли – слабкі кислоти, тому ці сполуки можуть взаємодіяти з розчинами кислот і лугів, переходячи в іонну форму:



Ця взаємодія наочно проявляється в електронних спектрах по зсуву смуг поглинання. При заміні нейтрального розчинника на лужний смуга поглинання фенолу зсувається в бік більших довжин хвиль. У випадку анілінів заміна нейтрального розчинника на підкислений зсуває смугу поглинання в бік менших довжин хвиль.

### *Порядок виконання роботи*

*Завдання 1.* Визначення міжмолекулярної взаємодії між розчинником і розчиненою речовиною

Одержують у викладача спектри однієї з таких сполук: фенолу в гексані і етанолі, піразину в циклогексані і воді, ацетофенону в гептані і метанолі.

Розглядають структуру і положення максимумів смуг поглинання даної речовини в першому і другому розчиннику. На цій підставі роблять висновок, в якому з розчинників має місце сильна міжмолекулярна взаємодія.

Потім визначають основні характеристики ( $\nu_{\max}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$ ,  $A$ ,  $f$ ) смуги поглинання та оцінюють імовірність даного електронного переходу.

*Завдання 2.* Ідентифікація ізомерів нітрофенолів

На спектрах, виданих викладачем, визначають положення максимумів смуг поглинання нітрофенолів в ізооктані і ефірі.

На підставі порівняння величин зсуву максимумів смуг поглинання нітрофенолів в ефірі в порівнянні з ізооктаном

визначають, який спектр відповідає орто-нітрофенолу, а який – пара-нітрофенолу.

Визначають основні характеристики ( $\nu_{\max}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$ ,  $A$ ,  $f$ ) смуги поглинання, вказаної викладачем, оцінюють імовірність даного електронного переходу.

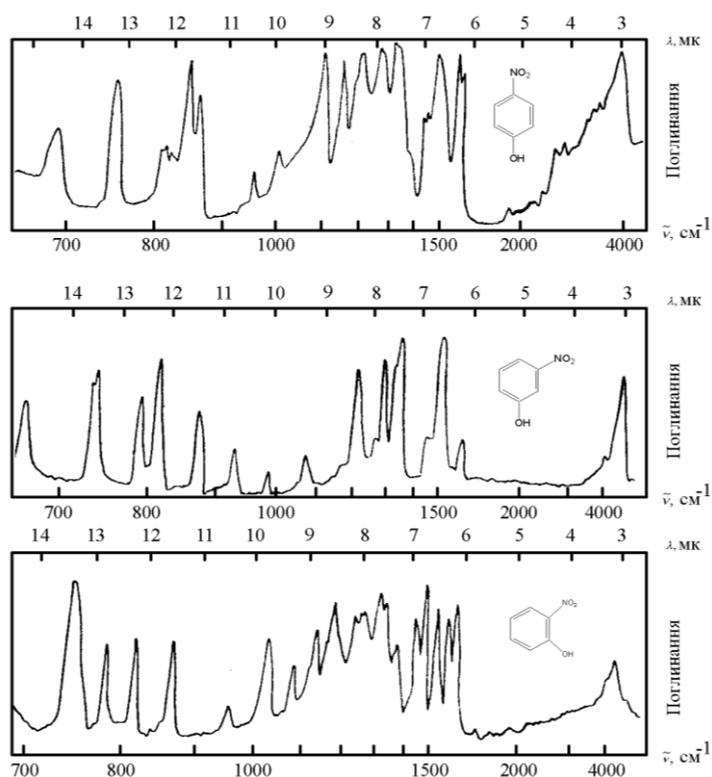
### Завдання 3. Ідентифікація фенолу і аніліну

На спектрах, виданих викладачем, визначають положення максимумів смуг поглинання  $C_6H_5AN_x$  в воді і лужному розчині, в воді і кислотному розчині. На підставі зіставлення положення максимумів смуг поглинання в розчинниках визначають, який з спектрів відповідає фенолу, а який – аніліну.

## 23.3. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ РЕЧОВИН ЗА ДОПОМОГОЮ ІНФРАЧЕРВОНИХ СПЕКТРІВ

*Мета роботи:* ідентифікувати речовини за допомогою ІЧ-спектрів.

*Завдання 1.* Описати запропонований викладачем спектр нітрофенолу. За допомогою наведених на Рис. 22 спектрів о-, м-, п-нітрофенолів та 2,4-дінітрофенолу визначити, який нітрофенол запропоновано до вашої уваги.



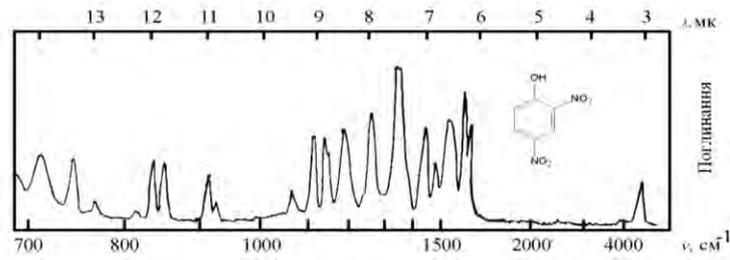


Рисунок 22 – ІЧ-спектри нітрофенолів

*Завдання 2.* Описати запропонований викладачем спектр галогенованого вуглеводню. За допомогою наведених на рис. 23 спектрів різних галогенованих вуглеводнів визначити, яка сполука вам запропонована.

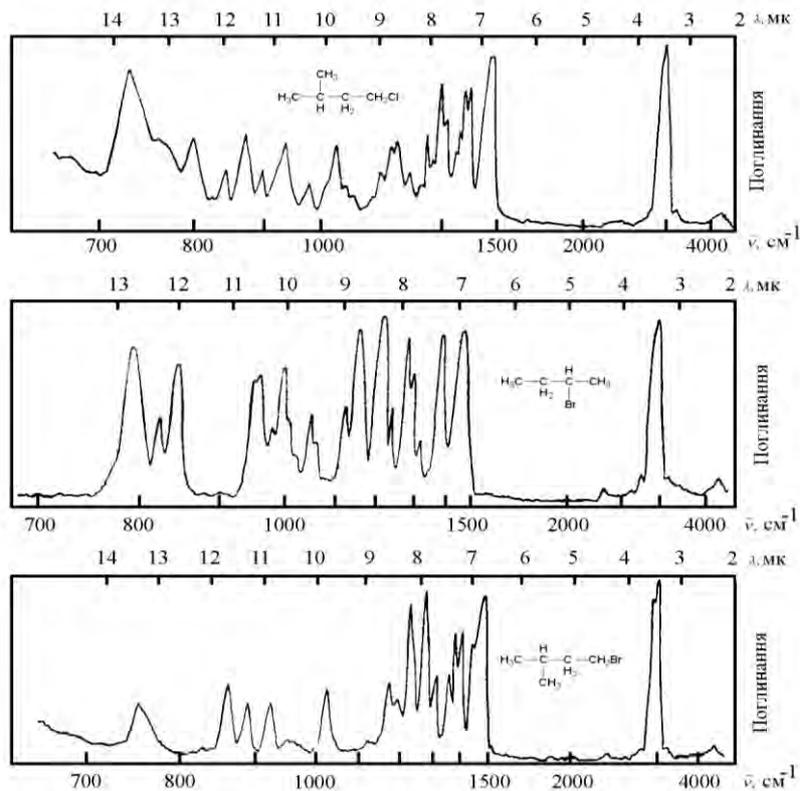


Рисунок 23 – ІЧ-спектри галогенованих вуглеводнів

*Завдання 3.* За наведеними на рис. 24 спектрами ( $\nu_{\max}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$ ,  $A$ ,  $f$ ) нафтолів визначити, який нафтол запропоновано, та описати запропонований спектр.

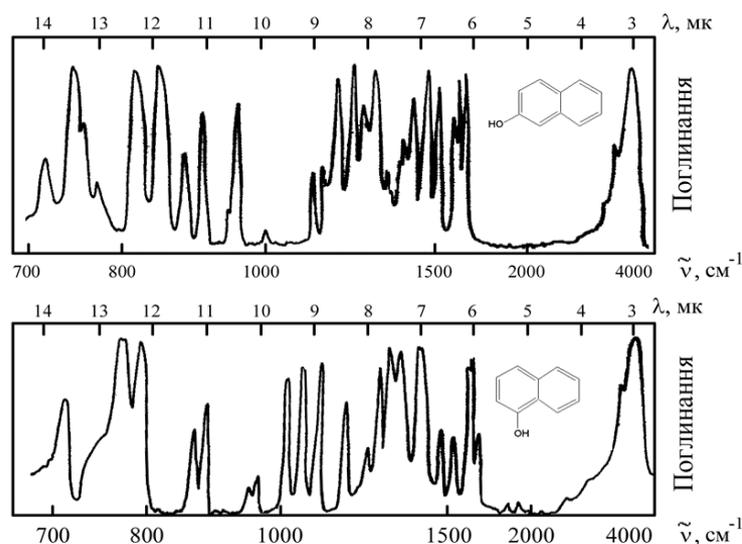


Рисунок 24 – ІЧ-спектри ізомерів нафтолу

Завдання 4. Описати спектр ксилолу даного та встановити тип його ізомеру.

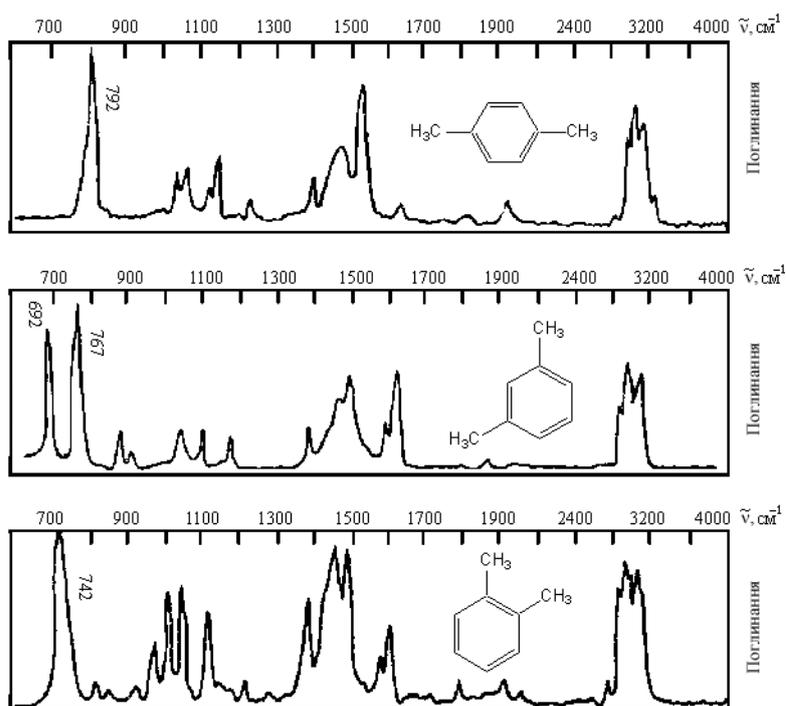


Рисунок 25 – ІЧ-спектри ізомерів ксилолу:

При виконанні завдання взяти до уваги, що ІЧ спектри поглинання о-, м-, п-ксилолів  $C_6H_4(CH_3)_2$  мають велику кількість смуг поглинання, які зумовлені валентними та деформаційними коливаннями ароматичних та аліфатичних С–Н–груп, С=С зв'язками бензольного кільця, а також коливаннями метильних груп  $CH_3$ . Разом з цим кожний ізомер ксилолу має особливі для нього смуги

поглинання в межах 600–900 і 1600–2000  $\text{cm}^{-1}$ , що показано на рис. 25. Студенту необхідно виписати із запропонованого спектра хвильові числа смуг поглинання в межах 600 – 900  $\text{cm}^{-1}$  і 1600 – 2000  $\text{cm}^{-1}$ , порівняти їх із значеннями максимумів смуг поглинання у спектрах ізомерів, наведених на рис. 25, та зробити висновок про тип запропонованого ізомеру.

*Завдання 5.* Оксид алюмінію існує в декількох кристалічних модифікаціях. На рис. 26 надані спектри  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Студент, отримавши спектр, повинен описати його та за рис. 26 визначити модифікацію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

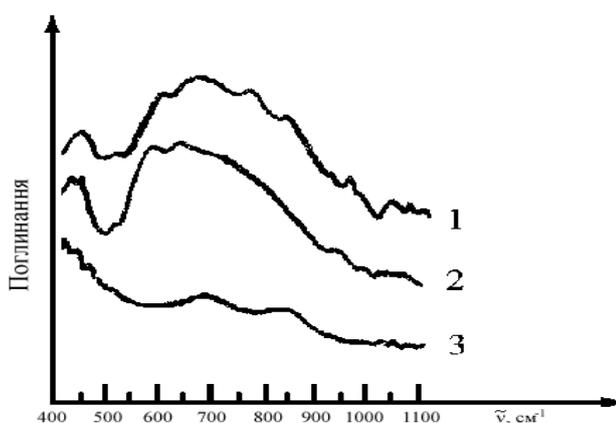


Рисунок 26 – ІЧ-спектри кристалічних форм  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  
1 –  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 –  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

*Завдання 6.* Відомо, що  $\text{CaO}$  та  $\text{SiO}_2$  утворюють декілька силікатів різного складу. На рис. 27 наведені спектри 4 силікатів. Студент отримує спектр силікату кальцію, ЯКИЙ треба описати і за рис. 27, визначити склад силікату

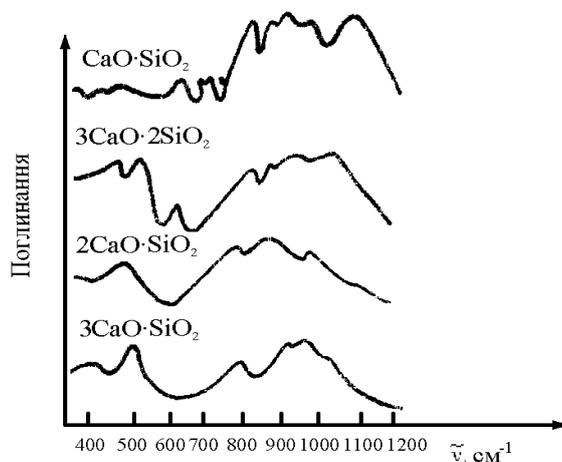


Рисунок 27 – ІЧ-спектри силікатів кальцію

## 23.4. СТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ЗА ДОПОМОГОЮ ІНФРАЧЕРВОНИХ СПЕКТРІВ

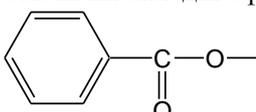
*Мета роботи:* визначити структурні елементи молекул органічних речовин.

Визначити структурні елементи в молекулах органічних речовин можливо за допомогою таблиці характеристичних частот – табл. 15.

Таблиця 15.

Зв'язки	Молекули і групи атомів	Хвильове число, см <sup>-1</sup>
C-H	Аліфатичні сполуки	2880-2975 (ν) 1375-1465 (δ)
C-H	Ароматичні сполуки	3030-3000
	Коливання ароматичного кільця	1440-1465; 1475-1525, 1575-1625
C-H	Спирти (вільна група OH)	3590-3650 (ν), 890-955 (δ)
O-H	Спирти (група OH з Н – зв'язком)	3300-3570
P-H	Фосфорорганічні сполуки	2350-2600
S-H	Органічні сполуки з сіркою	2550-2600
Si-H	Кремнійорганічні сполуки	2100-2300
C-O	CH <sub>3</sub> OH	1100-1310
C-C	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1200-1255
C-C	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	1140-1175
C-C	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \end{array}$	950
C-C	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \end{array}$	1200-1250
C=C	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	1638-1648
C=C	$\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{C}=\text{C}-\text{R}_2 \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	1648-1658
SO <sub>2</sub>	Сульфони	1120-1160, 1300-1350
S=O	Сульфоокиси	1030-1070
C=O	Зв'язок, супряжений з фенолом	1625

Продовження табл. 15

Зв'язки	Молекули і групи атомів	Хвильове число, см <sup>-1</sup>
C=C	Зв'язок, супряжений з C-O або C-C	1600
C≡C	R—C≡C—H	2100-2140
C=C	Насичені аліфатичні альдегіди	1720-1740
C=O	Ненасичені альдегіди	1660-1705
C=O	Кетони з відкритим ланцюгом	1705-1725
C=O	Ненасичені кетони	1663-1685
C=O	Арилалкілкетони	1680-1700
C=O	Насичені аліфатичні кислоти	1700-1725
C=O	Насичені складні ефіри	1735-1750
C=O	Ароматичні карбонові кислоти	1680-1700
C=O	Ненасичені складні ефіри $\begin{array}{c} \text{---C---O---C---O---} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	1711-1730
C=O	Ароматичні складні ефіри 	1715-1730
NO <sub>2</sub>	Нітросполуки	1360-1385, 1545-1560
C≡N	Нітрили	2213-2280
C=C	R—C=C—R $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	2260-2190

### Завдання 1.

Визначити, до якого класу належить сполука з бруто-формулою C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O.

Сполука C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O може належати до класу кетонів H<sub>3</sub>C—CO—CH<sub>3</sub>, альдегідів CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COH або спиртів CH<sub>2</sub>=CH—CH<sub>2</sub>OH.

Кетонна C=O, альдегідна C=O та гідроксильна O—H—групи в спиртах мають характерні тільки для них частоти коливань. Визначивши наявність однієї з них в досліджуємому спектрі, можна вирішити запитання про належність даної сполуки до класу кетонів, альдегідів або спиртів.

Із запропонованого спектра сполуки C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O треба виписати хвильові числа всіх смуг поглинання. Потім із табл.16 взяти частоти коливань групи C=O (альдегідної і кетонної) та групи OH. Порівняти одержані значення і зробити висновок про належність сполуки C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O до класу речовин.

### *Завдання 2.*

В цьому завданні пропонується визначити, в які функціональні групи входять кисень та сірка сполуки з брутто-формулою  $C_6H_{14}O_2S$ .

Із запропонованого спектра спочатку належить вписати хвильові числа всіх смуг поглинання. Потім взяти з табл. 16 коливальні частоти функціональних груп OH, CO, SO і  $SO_2$  і порівняти їх значення з вписаними із спектра. Визначити, в які функціональні групи входять кисень та сірка у даній сполуці. Зробити припущення про будову молекули  $C_6H_{14}O_2S$ .

### *Завдання 3.*

Визначити клас органічної сполуки з брутто-формулою  $C_8H_8O_2$ .

Ця сполука може бути кислотою  $C_6H_5-CH_2COOH$  або складним ефіром  $C_6H_5-O-OCH_3$ . Вирішити це запитання можливо за допомогою даних табл.23.3, оскільки карбоксильна  $C=O$  і ефірна  $C=O$  групи мають характерні притаманні тільки для них частоти коливань.

Із запропонованого спектра студент вписує хвильові числа всіх смуг поглинання. Потім у табл.23.3 знаходить коливальні частоти групи  $C=O$  (кислотної і ефірної), порівнює їх значення і робить висновок про належність сполуки  $C_8H_8O_2$  до класу кислот або ефірів.

### *Завдання 4.*

Визначити клас органічної сполуки з брутто-формулою  $C_4H_{10}O$ .

Сполука  $C_4H_{10}O$  може бути спиртом  $C_3H_7-CH_2OH$  або ефіром  $C_2H_5-O-C_2H_5$ . Вирішити це запитання можливо за допомогою табл.23.3, оскільки спиртова OH-група має характерні тільки для неї частоти коливань, яких немає у ефірі.

Із запропонованого спектра студент вписує хвильові числа всіх смуг поглинання. Із табл.23.3 бере частоти поглинання груп-OH. Порівнює отримані значення коливальних частот і робить висновок про належність сполуки  $C_4H_{10}O$  до класу спиртів або ефірів.

### *Завдання 5.*

Визначити клас органічної сполуки з брутто-формулою  $C_5H_8O_2$ .

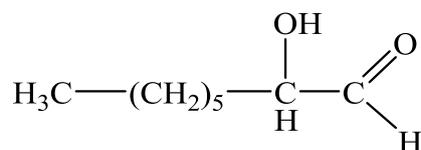
Ця сполука може бути ненасиченою кислотою  $CH_3-CH_2-CH=CH-COOH$ , складним ефіром  $CH_2=CH-COOC_2H_5$  або дікетонном  $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$ . Вирішити це запитання можливо за допомогою даних табл.23.3, оскільки кетонна  $C=O$ , ефірна  $C=O$  та карбоксильна  $COOH$  групи мають характерні тільки для них частоти коливань.

Спочатку студент описує запропонований йому спектр. Потім виписує з нього всі хвильові числа смуг поглинання. З табл.23.3 бере частоти коливань зазначених функціональних груп. Порівнює одержані дані і робить висновок про належність сполуки  $C_5H_8O_2$  до класу кислот, ефірів або кетонів.

*Завдання б.*

Визначити клас органічної сполуки з брутто-формулою  $C_8H_{16}O_2$ .

Ця сполука може бути кислотою  $C_7H_{15}COOH$ , складним ефіром  $C_5H_{11}CO-O-C_2H_5$  або оксиальдегідом



Вирішити це запитання можливо за допомогою даних табл.23.3, оскільки карбоксильна  $COOH$ , ефірна  $C=O$ , альдегідна  $C=O$  і спиртова  $OH$  групи мають характерні тільки для них частоти коливань. Студент описує запропонований йому спектр, бере з нього всі хвильові числа смуг поглинання. З табл.23.3 виписує частоти коливань зазначених функціональних груп. Порівнює виписані із таблиці значення із знайденими у спектрі і робить висновок про належність сполуки  $C_8H_{16}O_2$  до відповідного класу речовин.

### 23.5. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ЗА ДОПОМОГОЮ ІНФРАЧЕРВОНИХ СПЕКТРІВ

*Мета роботи:* визначити природу іона  $XO_4^{2-}$  у солях.

*Теоретичні відомості*

Структурною одиницею багатьох неорганічних солей є тетраедричний іон  $XO_4^{2-}$ . Тетраедричні п'ятиатомні молекули мають 9 коливальних степенів свободи ( $3n - 6 = 3 \cdot 5 - 6 = 9$ ), які дають 4 типи коливань, наведених на рис. 28. Два коливання  $\delta_1$  не відрізняються один від одного за енергіями і зветься двічі виродженими. Коливання  $\nu_2$  і  $\delta_2$  – тричі вироджені. У табл.16 наведені значення частот  $\nu_1$ ,  $\delta_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\delta_2$  в різних тетраедричних іонах.

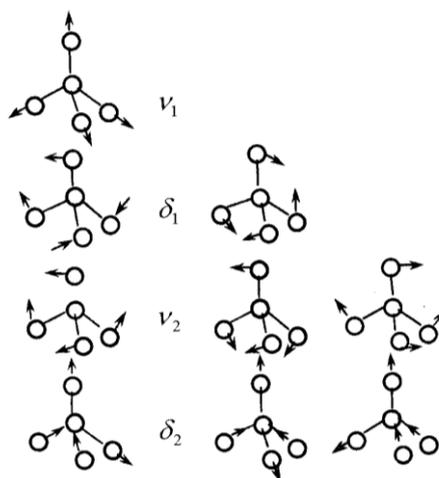


Рисунок 28 – Схема коливального руху в тетраедричних молекулах:  
 $\nu_1$  – валентні симетричні коливання;  $\delta_1$  – деформаційні симетричні коливання;  
 $\nu_2$  – валентні асиметричні коливання;  $\delta_2$  – деформаційні асиметричні коливання

Таблиця 16,

Іони	$\nu_1$	$\delta_1$	$\nu_2$	$\delta_2$
$\text{PO}_4^{2-}$	970	358	1080	500
$\text{SO}_4^{2-}$	983	450	1105	611
$\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$	847	348	884	368
$\text{MnO}_4^{2-}$	840	-	900	500
$\text{VO}_4^{2-}$	870	345	825	480
$\text{WO}_4^{2-}$	928	320	833	405

Через те, що у інфрачервоних спектрах поглинання спостерігаються частоти тільки тих коливань, які змінюють дипольний момент молекули, частоти  $\nu_1$  і  $\delta_1$  в них не спостерігаються. Тому інфрачервоний спектр солей з тетраедричним іоном  $\text{XO}_4^{2-}$  має дві смуги з частотами  $\nu_2$  і  $\delta_2$ .

#### *Порядок виконання роботи*

Студенту потрібно описати запропонований спектр. Виписати з нього хвильові числа смуг поглинання. Порівняти їх значення з наведеними в табл.17, зробити висновок про природу тетраедричного іона  $\text{XO}_4^{2-}$  у молекулі речовини.

### 23.6. ВИЗНАЧЕННЯ КРИСТАЛІЧНИХ ФОРМ $\text{SiO}_2$

*Мета роботи:* визначити кристалічну форму  $\text{SiO}_2$ .

*Теоретичні відомості*

Двоокис кремнію  $\text{SiO}_2$  – це одна з найбільш розповсюджених в природі сполук. Вона має багато кристалічних поліморфних модифікацій. Головними кристалічними формами є кварц, тридиміт і кристобаліт. В інфрачервоних спектрах усіх модифікацій кремнезему спостерігаються смуги поглинання в межах 1000–1250, 770–830 і 430–500  $\text{cm}^{-1}$ . Структура і положення цих смуг змінюються в залежності від структури кристалічної решітки. Крім того, кожна модифікація має додаткові слабкі смуги, характерні тільки для неї. Це і робить можливим використання методу інфрачервоної спектроскопії для ідентифікації кристалічних форм  $\text{SiO}_2$  як в природних копалинах, так і технічних матеріалах. На рис. 29. наведені смуги поглинання цих кристалічних модифікацій.

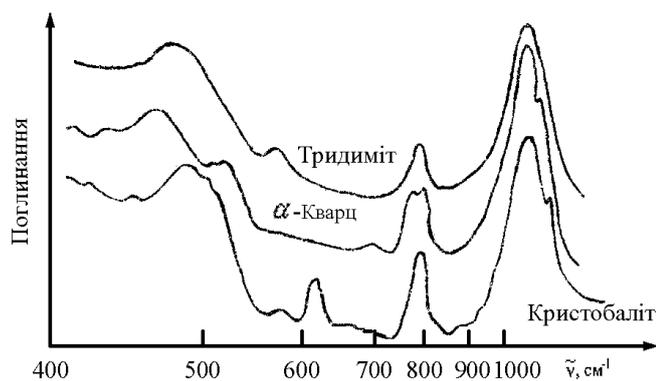


Рисунок 29 – ІЧ-спектри кристалічних форм  $\text{SiO}_2$

Зіставлення показує, що в спектрі кварцу найбільш інтенсивні смуги 1000–1250 і 770–830  $\text{cm}^{-1}$  являють собою дублети. Крім того, в спектрі кварцу є характерні тільки для нього смуги 689–695, 510–520, 460–467  $\text{cm}^{-1}$ . В спектрі кристобаліту перша смуга 1000–1250  $\text{cm}^{-1}$  також являє собою дублет. Друга основна смуга 770–830  $\text{cm}^{-1}$  має вигляд одиночної смуги. Крім того, для кристобаліту характерні смуги 617–621 і 490  $\text{cm}^{-1}$ . В спектрі тридиміту перша інтенсивна смуга 1000–1250  $\text{cm}^{-1}$  одиночна. Друга основна смуга 770–830  $\text{cm}^{-1}$  також одиночна. Для тридиміту, крім того, характерні смуги 560 і 472–481  $\text{cm}^{-1}$ .

### Порядок виконання роботи

Студент описує наданий спектр однієї з модифікацій  $\text{SiO}_2$ , виписує з нього хвильові числа всіх смуг поглинання. Порівнює одержані значення з наведеними у табл.17 і на рис. 29, робить висновок про кристалічну форму  $\text{SiO}_2$ .

Таблиця 17.

Модифікація	Хвильові числа поглинання, $\text{см}^{-1}$
$\alpha$ -кварц	1175, 1090, 797, 780, 695, 510, 460
Кристобаліт	1204, 1190, 796, 620, 490
Тридиміт	1105, 790, 569, 472

### 23.7. ВИЗНАЧЕННЯ КООРДИНАЦІЇ КАТІОНІВ ПО КИСНЮ

*Мета роботи:* визначити координацію катіонів по кисню.

#### *Теоретичні відомості*

В інфрачервоних спектрах кристалічних неорганічних сполук положення смуг поглинання, зумовлених коливаннями атомів у зв'язках  $\text{Me-O}$ , залежить як від природи металу ( $\text{Me}$ ), так і від кількості атомів кисню, що містяться навколо атомів металу, тобто від координації катіону. Вивчення координації катіону є важливим завданням при дослідженнях будови речовин і вивченні їх властивостей. У табл. 18 наведені області поглинання у зв'язках  $\text{Me-O}$  в залежності від природи металу та координації іонів.

Таблиця 18.

Метал	Області поглинання для координації, $\text{см}^{-1}$	
	$\text{XO}_4$	$\text{XO}_6$
Al	900-775, 675, 740	760, 742, 670
Si	1100	900
Ti	800-650	500-400
Zn	650-500	300
Mg	700-550	450

При збільшенні координаційного числа збільшується довжина зв'язку  $\text{M-O}$  і зменшується його міцність. Це приводить до зменшення частот коливання зв'язків, тобто до зсуву смуг коливання в низькочастотну область.

### Порядок виконання роботи

**Завдання 1.** Оксиди CaO і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> утворюють алюмінати різного складу: CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рис. 30 наведені інфрачервоні спектри поглинання цих алюмініатів, а в табл. 19 – хвильові числа смуг поглинання.

Таблиця 19.

Сполуки	Хвильові числа смуг поглинання, см <sup>-1</sup>
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	866, 840, 821, 780, 723, 680, 642, 456-400
5 CaO·3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	929, 880–805, 786, 743, 724, 693, 656, 639, 573, 539, 450–400
12 CaO·7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	877, 826, 690, 661, 644, 612, 593, 571, 450–400
3 CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	898, 861, 841, 818, 803, 787, 760, 742, 707, 670, 640, 617, 536, 509, 450-400

Студенту пропонується спектр одного з алюмініатів кальцію. Треба описати спектр і виписати з нього хвильові числа всіх смуг поглинання. Потім порівняти одержані значення з наведеними в табл. 19 та рис. 30 і зробити висновок про склад алюмінату і координацію Al.

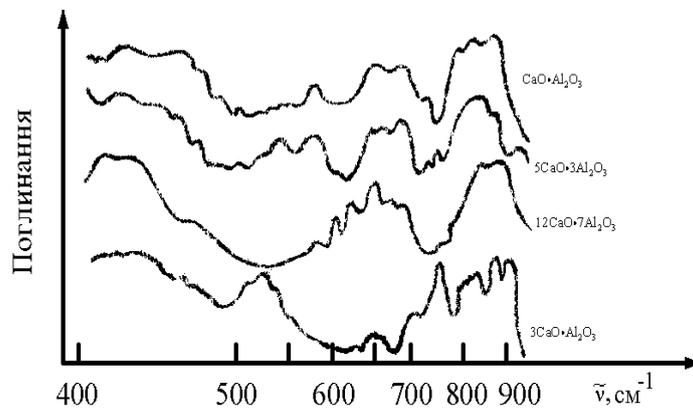


Рисунок 30 – ІЧ-спектри алюмініатів кальцію

### Завдання 2.

У переважній більшості випадків кремній має координаційне число по кисню, рівне чотирьом, тобто утворює з киснем тетраедр HO<sub>4</sub>. Проте, відомі випадки, коли кремній утворює з киснем октаедр HO<sub>6</sub> і має координаційне число шість. Збільшення координаційного числа приводить до зсуву основної смуги 1100 см<sup>-1</sup> у низькочастотну область до 900 см<sup>-1</sup>.

Студенту пропонується спектр алюмінату кальцію. Треба виписати хвильові числа всіх смуг поглинання, звертаючи увагу на положення найбільш високочастотної смуги. Порівняти ці значення з наведеними в табл. 19 і зробити висновок про координацію кремнію.

#### Контрольні запитання

1. Вкажіть діапазон частот або довжин хвиль, при яких відбуваються електронні переходи.
2. Вкажіть типи молекулярних орбіталей.
3. Вкажіть основні типи електронних переходів (типи смуг поглинання).
4. Вкажіть основні характеристики смуг поглинання. Фізичний зміст положення смуги в спектрі. Як визначається ця характеристика?
6. Як визначають напівширину смуги? Яку інформацію можна одержати з цієї характеристики?
7. Як визначаються пікова та інтегральна інтенсивності? Чим різняться ці поняття?
3. Що таке сила осцилятора? Як її можна визначити? Які значення приймає сила осцилятора для переходів різної імовірності?
9. Як впливає розчинник на вигляд смуг поглинання та їх основні характеристики?
10. Як впливає міжмолекулярна взаємодія на характер електронних спектрів?
11. Сформулюйте основний кількісний закон спектрофотометрії.
12. Які задачі можна вирішувати за допомогою електронної спектроскопії?
13. Яка природа інфрачервоних спектрів? Чим вони зумовлені?
14. Який вираз має енергія коливального руху і частота коливання двоатомної молекули, якщо її уподібнити гармонічному осцилятору?
15. Яку молекулярну характеристику можна визначити, одержавши ІЧ-спектр речовини?
16. Які коливання активні в інфрачервоному спектрі?

17. Як підраховують кількість нормальних коливань?
18. Які коливання звуться валентними і які – деформаційними?
19. Які частоти звуться характеристичними?
20. В якій межі довжин хвиль виміряють ІЧ-спектри?
21. Яка область частот має назву "відбитків пальців" та чому?
22. Які запитання можливо вирішувати за допомогою ІЧ-спектроскопії?



### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /1**

1. У чому причина виникнення УФ - спектрів поглинання? Як їх реєструють?
2. Як поводить ся  $\pi \rightarrow \pi^*$  смуга поглинання аніліну в кислотному розчині і чому?
3. Чому спектри атомів складаються з ліній, тоді як спектри молекул складаються зі смуг?
4. Вказати типи коливань атомів в молекулах CO і CO<sub>2</sub>.

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /2**

1. Для коливальних станів різниця енергій між основним і найнижчим збудженим станом становить приблизно 30 кДж/моль. Яку частоту і довжину хвилі повинен мати фотон, щоб їх викликати?
2. Як поводить ся  $\pi \rightarrow \pi^*$  смуга поглинання фенолу в лужному розчині і чому?
3. Яку область в ІК спектрі називають областю «відбитків пальців» і чому?
4. Вказати типи коливань атомів в молекулі H<sub>2</sub>O.

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /3**

1. Які переходи можливі в УФ спектрах молекул етану і етилену?
2. Пояснити методику виявлення міжмолекулярних взаємодій в розчинах за допомогою УФ-спектрів.

3. Для повного видалення електрона з утворенням іона натрію потрібна енергія  $8,232 \cdot 10^{-18}$  Дж/атом, або 4958 кДж/моль. Яку частоту і довжину хвилі для цього повинен мати фотон?

4. Чому число смуг поглинання в ІЧ-спектрі може не збігатися з розрахованим за формулами  $3n-6$  або  $3n-5$ ?

#### Контрольні запитання до роботи 23-26 /4

1. Чи можливі  $n \rightarrow \pi^*$  переходи в молекулі ацетилену і чому?

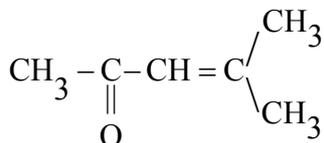
2. Різниця енергій між основним і найнижчим збудженим станом становить приблизно 300 кДж/моль. Яку частоту і довжину хвилі повинен мати фотон?

3. Пояснити, чому з дев'яти нормальних коливань тетраедричних групи в ІЧ-спектрі активні тільки два?

4. Як розрізнити в ІК спектрі нормальні і деформаційні коливання?

#### Контрольні запитання до роботи 23-26 /5

1. Які переходи можливі в УФ спектрі молекули окису мезитила?



Як їх розрізняють і які називають «з перенесенням заряду»?

2. Вказати порівняльні ознаки  $n \rightarrow \pi^*$  і  $\pi \rightarrow \pi^*$  смуг поглинання.

3. Вказати типи коливань атомів в молекулі  $\text{CO}_2$ .

4. Які коливання є активними в ІК спектрі? Привести приклади.

#### Контрольні запитання до роботи 23-26 /6

1. Які електрони називаються « $\sigma$  - електронами»? Які переходи вони породжують?

2. Чим пояснюється складна структура смуги поглинання в спектрах речовин, виміряних в газовій фазі?

3. Для обертальних станів різниця енергій між основним і найнижчим збудженим станом становить приблизно 3 кДж/моль. Яку частоту і довжину хвилі для цього повинен мати фотон?

4. Визначити число «нормальних коливань» для молекули  $\text{CH}_4$ .

#### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /7**

1. Які електрони називають « $\pi$  – електронами»? Як вони проявляються в УФ спектрах?

2. Чому при переході до полярного розчинника коливальна структура смуг зникає?

3. Чому коливальні спектри інакше називають «інфрачервоними»?

4. Визначити число «нормальних» коливань для молекули  $\text{CO}_2$ .

#### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /8**

1. Чому при підвищенні тиску вид молекулярних спектрів газів змінюється: піки стають ширшими і зливаються в смуги?

2. Як зміщується смуга  $n \rightarrow \pi^*$  переходу при збільшенні полярності розчинника?

3. Яка природа коливальних спектрів молекул? Написати вираз для енергії коливального руху.

4. Які коливання називають «деформаційними»? Які види їх бувають?

#### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /9**

1. Які групи в молекулах називають «хромософрами»? У чому їх особливість?

2. У чому суть методу розпізнавання 1,2- і 1,4-нітрофенолов за допомогою УФ-спектрів?

3. Що називають «зв'язуючими» та «розпушуючими» орбіталями? У чому їхня відмінність? Назвати типи переходів в молекулі.

4. Які частоти називаються «характеристичними»? Для чого їх використовують?

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /10**

1. Чому УФ спектри поглинання називаються «електронно-коливально-обертальними»?
2. Чому зрушення смуги поглинання в ефірному розчині для 1,4-нітрофенолу більше, ніж для 1,2-нітрофенолу?
3. Чому видимі і УФ спектри поглинання 1-бутена ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1-пентена ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) и 1-гексена ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) фактично ідентичні?
4. Які коливання називаються «*n* – кратновиродженими»? Як вони проявляються в спектрах?

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /11**

1. Які типи електронів беруть участь в подвійному і потрійному зв'язку?
2. Вказати порядок визначення та фізичний зміст коефіцієнта екстинкції.
3. Що називається «пропусканням зразка», в яких одиницях вона вимірюється?
4. У чому особливості поведінки «ізольованих» і «пов'язаних» хромофорів в ІК спектрах?

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /12**

1. Вказати порядок визначення та фізичний зміст півширини смуги поглинання в УФ-спектрі.
2. Що називається «поглинанням зразка» (оптичною щільністю), в яких одиницях вона вимірюється?
3. Що називається «хвильовим числом», в яких одиницях воно вимірюється і як пов'язане з довжиною хвилі світла?
4. Які коливання в ІК спектрі називаються «нормальними» і «обертонами»? Як їх розрізняють?

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /13**

1. Вказати порядок визначення та фізичний зміст «сили осцилятора».

2. Про що свідчить зсув полюси поглинання для переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$  в сторону довгих хвиль (на 13 нм для окису мезитила  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ ) зі збільшенням полярності розчинника?

3. Що називається «молярним коефіцієнтом поглинання», в яких одиницях вона вимірюється і від чого залежить?

4. У чому причини відхилення від закону Бера? Як їх усунути?

#### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /14**

1. Які атоми або групи називаються «ауксохромними»?

2. Вказати порядок визначення та фізичний зміст положення смуги поглинання в УФ-спектрі.

3. Що називається «хімічним відхиленням» від закону Бера? Які причини його викликають?

4. Яка умова необхідно виконати, щоб відбувалося поглинання з перенесенням заряду?

#### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /15**

1. Вказати порядок визначення та фізичний зміст півширини смуги поглинання в УФ-спектрі.

2. В яких одиницях вимірюється інтенсивність поглинання?

3. Для розриву Н – Н зв'язку в молекулі водню потрібно 435 кДж/моль. Розрахувати довжину хвилі світла, достатню для дисоціації молекули водню на атоми. В якій області спектра знаходиться ця довжина хвилі?

4. Вказати найбільш часто вживані способи подання спектрів поглинання. Який спосіб краще і чому?

#### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /16**

1. Чим пояснюється відмінність в характері спектра поглинання одного і того ж речовини в різних областях спектру (мікрохвильова, ІК -, видима і УФ - області)?

2. В ІЧ - спектрі поглинання суміші  $\text{Cl}_2$  і  $\text{Br}_2$  при нормальному тиску спостерігається смуга з хвильовим числом  $440 \text{ см}^{-1}$ . Чому можна приписати появу цієї смуги?

3. Від яких величин залежить оптична щільність розчину поглинаючої речовини в інертному розчиннику, що не поглинає світло?

4. Які правила відбору для переходів між коливальними станами в ІЧ- спектрі поглинання двохатомних молекул?

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /17**

1. Поясніть причину того, що  $\text{Br}_2$  не може виявити поглинання в ІЧ-області, а  $\text{HBr}$  дає смугу поглинання при  $2559\text{cm}^{-1}$ .

2. Що змінюється в коливальному русі молекули при її переході на більш високий коливальний рівень?

3. Від чого залежить величина кванта енергії, яку випромінює збуджений атом?

4. Які частоти називаються характеристичними і чому?

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /18**

1. У яких областях спектра можна спостерігати електронні смуги поглинання молекул?

2. В якому співвідношенні знаходяться енергії, необхідні для порушення коливального, обертового руху і для збудження електронів?

3. Які зв'язку називають  $\sigma$  - і  $\pi$  - зв'язками? Яке розташування електронних хмар в обох випадках?

4. На чому заснований якісний і кількісний спектральний аналіз речовини?

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /19**

1. Який математичний вираз умови активності молекулярного коливання в ІК - спектрі поглинання ( $\mu$  - дипольний момент,  $\alpha$  - електронна поляризованість,  $q$  - координата коливань)?

2. В яких одиницях вимірюється хвильове число?

3. Як змінюються відстані між коливальними термами молекули зі збільшенням коливального квантового числа?

4. Що таке іонізаційний потенціал і в яких одиницях його вимірюють?

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /20**

1. При переході від газу до рідкої фази того ж речовини вид електронного спектра поглинання помітно змінюється. Що це за зміни? У чому їх причина?
2. Від яких величин залежить оптична щільність розчину поглинає речовини в інертному розчиннику, що не поглинає світло?
- 3 Як пов'язано хвильове число з довжиною хвилі?

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /21**

1. Яку область в ІЧ-спектрі називають областю «відбитків пальців і чому?
2. Як поводить ся  $\pi \rightarrow \pi^*$  смуга поглинання фенолу в лужному розчині і чому?
- 3 Для коливальних станів різниця енергій між основним і найнижчим збудженим станом становить приблизно 30 кДж/моль. Яку частоту та довжину хвилі повинен мати фотон, щоб їх викликати?
4. Вказати типи коливань атомів у молекулі  $\text{H}_2\text{O}$ .

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /22**

1. Чому число смуг поглинання в ІЧ спектрі може не збігатися з розрахованим за формулами  $3n-6$  або  $3n-5$ ?
2. Пояснити методику виявлення міжмолекулярних взаємодій у розчинах за допомогою УФ-спектрів.
3. Для повного видалення електрона з утворенням іону натрію потрібна енергія  $8,232 \cdot 10^{-18}$  Дж/атом, або 4958 кДж/моль. Яку частоту та довжину хвилі для цього повинен мати фотон?
4. Які переходи можливі в УФ-спектрах молекул етану та етилену?

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /23**

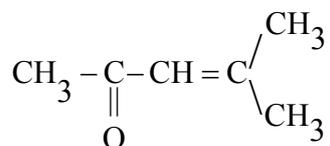
1. Як розрізнити в ІЧ-спектрі нормальні та деформаційні коливання?
2. Різниця енергій між основним і найнижчим збудженим станом становить приблизно 300 кДж/моль. Яку частоту і довжину хвилі повинен мати фотон?

3. Пояснити, чому з дев'яти нормальних коливань тетраедричної групи в ІЧ-спектрі активні тільки два?
4. Чи можливі  $n \rightarrow \pi^*$  переходи в молекулі ацетилену та чому?

### Контрольні запитання до роботи 23-26/24

1. Вказати порівняльні ознаки  $n \rightarrow \pi^*$  і  $\pi \rightarrow \pi^*$  смуг поглинання. Як їх розрізняють і які називають «з перенесенням заряду»?

2. Які переходи можливі в УФ-спектрі молекули окису мезитилу?



3. Вказати типи коливань атомів у молекулі  $\text{CO}_2$ .
4. Які коливання є активними в інфрачервоному спектрі? Навести приклади.

### Контрольні запитання до роботи 23-26 /25

1. Для обертальних станів різниця енергій між основним і найнижчим збудженим станом становить приблизно 3 кДж/моль. Яку частоту та довжину хвилі для цього повинен мати фотон?

2. Чим пояснюється складна структура смуги поглинання у спектрах речовин, виміряних у газовій фазі?

3. Які електрони називаються « $\sigma$ -електронами»? Які переходи вони породжують?

4. Визначити число «нормальних коливань» молекули  $\text{CH}_4$ .

### Контрольні запитання до роботи 23-26 /26

1. Чому коливальні спектри інакше називають «інфрачервоними»?

2. Чому при переході до полярного розчинника коливальна структура смуг зникає?

3. Які електрони називають « $\pi$ -електронами»? Як вони проявляються в УФ-спектрах?

4. Визначити кількість «нормальних» коливань молекули  $\text{CO}_2$ .

### Контрольні запитання до роботи 23-26 /27

1. Як зміщується смуга  $n \rightarrow \pi^*$  переходу зі збільшенням полярності розчинника?
2. Яка природа коливальних спектрів молекул? Написати вираз для енергії коливального руху.
3. Чому при підвищенні тиску вид молекулярних спектрів газів змінюється: піки стають ширшими і зливаються в смуги?
4. Які коливання називають «деформаційними»? Які види їх бувають?

### Контрольні запитання до роботи 23-26 /28

1. Чому УФ-спектри поглинання називаються «електронно-коливально-обертальними»?
2. У чому суть методу розпізнавання 1,2- та 1,4-нітрофенолів за допомогою УФ-спектрів?
3. Що називається «зв'язуючими» і «розпушуючими» орбіталями? У чому їхня відмінність? Назвати типи переходів у молекулі.
4. Які частоти називаються «характеристичними»? Навіщо їх використовують?

### Контрольні запитання до роботи 23-26 /29

1. Вказати типи коливань атомів у молекулах CO та CO<sub>2</sub>.
2. Чому зсув смуги поглинання в ефірному розчині для 1,4-нітрофенолу більше, ніж для 1,2-нітрофенолу?
3. Чому видимі та УФ-спектри поглинання 1-бутену (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1-пентену (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) та 1-гексену (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) фактично ідентичні?
4. Які коливання називаються « $n$  – кратновиродженими»? Як вони проявляються у спектрах?

### Контрольні запитання до роботи 23-26 /30

- 1 Вказати порядок визначення та фізичний зміст коефіцієнта екстинкції.

2. Які типи електронів беруть участь у подвійному та потрійному зв'язку?

3. Що називається «пропусканням зразка», у яких одиницях воно вимірюється?

4. У чому особливості поведінки «ізольованих» і «сполучених» хромофорів в ІЧ-спектрах?

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /31**

1. Що називається «поглинанням зразка» (оптичною щільністю), в яких одиницях воно вимірюється?

2. Що називається «хвильовим числом», у яких одиницях воно вимірюється і як пов'язане з довжиною хвилі світла?

3. Вказати порядок визначення та фізичний зміст напівширини смуги поглинання в УФ-спектрі

4. Які коливання в ІЧ-спектрі називаються «нормальними» і «обертонами»? Як їх розрізняють?

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /32**

1. Про що свідчить зрушення полюси поглинання для переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$  у бік довгих хвиль (на 13 нм для окису мезитилу) зі збільшенням полярності розчинника?

2. Вказати порядок визначення та фізичний зміст «сили осцилятора».

3. Що називається «молярним коефіцієнтом поглинання», у яких одиницях воно вимірюється і від чого залежить?

4. У чому причина відхилення від закону Бера? Як їх усунути?

### **Контрольні запитання до роботи 23-26 /33**

1. Які атоми чи групи називаються «ауксохромними»?

2. Вказати порядок визначення та фізичний зміст положення смуги поглинання в УФ-спектрі.

3. Що називається «хімічним відхиленням» від закону Бера? Які причини його спричиняють?

4. Чому спектри атомів та ядер складаються з ліній, тоді як спектри молекул складаються зі смуг?

### Контрольні запитання до роботи 23-26 /34

1. Вказати порядок визначення та фізичний зміст коефіцієнта екстинкції.
2. Пояснити методику виявлення міжмолекулярних взаємодій у розчинах за допомогою УФ-спектрів.
3. Для розриву Н – Н зв'язку в молекулі водню потрібно 435 кДж/моль. Розрахувати довжину хвилі світла, достатню дисоціації молекули водню на атоми. У якій галузі спектру знаходиться ця довжина хвилі?
4. Чому кількість смуг поглинання в ІЧ-спектрі може не збігатися з розрахованим за формулами  $3n-6$  або  $3n-5$ ?

### Контрольні запитання до роботи 23-26 /35

1. Які електрони називаються « $\sigma$  – електронами»? Які переходи вони породжують?
2. Чим пояснюється складна структура смуги поглинання в спектрах речовин, виміряних в газовій фазі?
3. Для обертальних станів різниця енергій між основним і найнижчим збудженим станом становить приблизно 3 кДж/моль. Яку частоту і довжину хвилі для цього повинен мати фотон?
4. Від чого залежить величина кванта енергії, яку випромінює збуджений атом?



ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 25  
**ВИЗНАЧЕННЯ ДИПОЛЬНИХ МОМЕНТІВ ОРГАНІЧНИХ  
МОЛЕКУЛ**

*Мета роботи:* визначити дипольний момент складної молекули та ознайомитися з векторною схемою розрахунку дипольних моментів.

*Теоретичні відомості*

Дипольний момент характеризує електронну симетрію молекул. Якщо електронний заряд симетрично розподілений по молекулі, її дипольний момент дорівнює нулю, а вона має назву неполярної (наприклад,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ); молекули з несиметричним розподілом заряду мають назву полярних або дипольних молекул (наприклад,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CO}$  та інші). Характер розподілу електронного заряду можна визначити за допомогою квантовохімічних розрахунків та відобразити за допомогою молекулярних діаграм.

Для двоатомних молекул дипольний момент (ДМ) можна розрахувати, як добуток заряду на атомі ( $q$ ) на відстань між ними:

$$\vec{\mu} = q\vec{l}. \quad (25.1)$$

В хімії прийнято визначати ДМ як вектор, спрямований від позитивного до негативного заряду.

Для складних молекул ДМ визначають як векторну суму ДМ окремих зв'язків:

$$\vec{\mu} = \sum q_i \vec{l}_i, \quad (25.2)$$

де  $\vec{\mu}$  – дипольний момент;  $q_i$  – частковий заряд на атомі  $i$ ;  $\vec{l}_i$  – радіус-вектор, проведений від вибраного довільно початку координат до  $i$ -того атома.

У міжнародній системі одиниць ДМ вимірюють у Кл·м, але історично склалося визначати ДМ у Дебаях ( $D$ ).  $1D = 3,336 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

Векторні властивості ДМ дозволяють кожному хімічному зв'язку або групі атомів приписати свій дипольний момент. В залежності від

електронної природи замісника X вектор групового ДМ може бути спрямованим в бік замісника – електроноакцепторної групи ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$  та ін.) або в протилежний бік – електронодонорної групи ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{Cl}$  та ін.).

*Векторна адитивна схема розрахунку дипольних моментів*

Групові ДМ використовують при розрахунку ДМ складних молекул органічних речовин.

Дипольний момент багатоатомної молекули  $\vec{\mu}$  є результатом векторного додавання моментів, що належать окремим зв'язкам:

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i, \quad (25.3)$$

де  $\vec{\mu}_i$  – момент, що характеризує  $i$ -тий зв'язок.

Якщо вектор ДМ замісника спрямовано вздовж лінії зв'язку, така група має назву регулярної ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{Cl}$  та ін.). Якщо напрямок вектору ДМ замісника не збігається з напрямком зв'язку, така група має назву нерегулярної ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$  та ін.) – рис. 31.

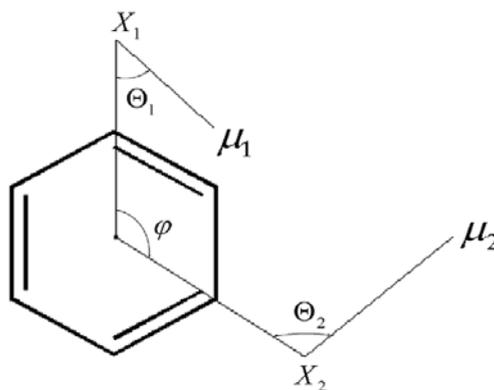


Рисунок 31 – Векторна схема розрахунку дипольного моменту молекули з двома замісниками

Для органічних молекул, що мають два замісника  $X_1$  і  $X_2$ , які вільно обертаються навколо своїх осей, значення ДМ можна визначити за формулою:

$$\mu = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \varphi)^{1/2}, \quad (25.4)$$

де  $\mu_1$  та  $\mu_2$  – групові моменти замісників;  $\theta_1$  та  $\theta_2$  – кути нерегулярності групи;  $\varphi$  – кут між напрямками зв'язків обох замісників (рис. 31).

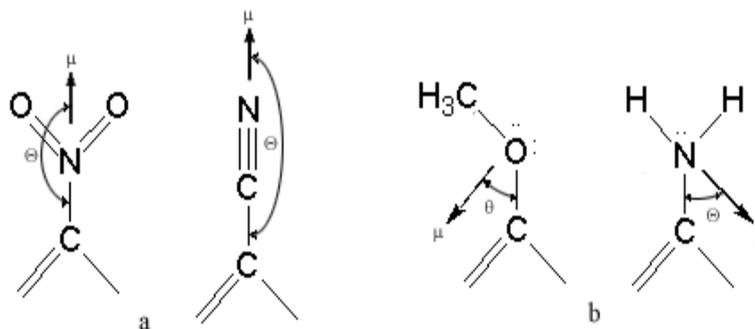


Рисунок 32 – Регулярні (а) та нерегулярні (b) замісники (групи)

Формулу (25.4) можна спростити у випадку одного жорстко закріпленого ( $\theta_1 = 0$ ) і одного замісника, що вільно обертається:

$$\mu = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\theta_2 \cos\varphi)^{1/2}. \quad (25.5)$$

Якщо молекула містить дві жорстко закріплені полярні групи, то знаходження векторної суми зводиться до складання двох векторів, орієнтованих один відносно другого під деяким кутом  $\varphi$ :

$$\mu = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\varphi)^{1/2}. \quad (25.6)$$

І найпростіший випадок – вільне обертання двох однакових полярних груп відносно однієї осі:  $\mu_1 = \mu_2$ ,  $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ ,  $\varphi = 180^\circ$ . Тоді рівняння (25.6) перетворюється у рівняння Уільямса:

$$\mu = \sqrt{2}\mu_1 \sin\theta. \quad (25.7)$$

Порівняння значень ДМ молекул, розрахованих за векторною схемою, та експериментальних значень дає можливість виявляти особливості тонкої хімічної структури.

#### *Експериментальні методи визначення ДМ*

Експериментальні методи визначення ДМ базуються на вивченні взаємодії молекули із статичним електричним полем.

Неполярна молекула (центри ваги додатних та від'ємних зарядів збігаються) під впливом електричного поля поляризується – додатні заряди зміщуються в бік негативного полюсу, а від'ємні – в бік позитивного полюсу.

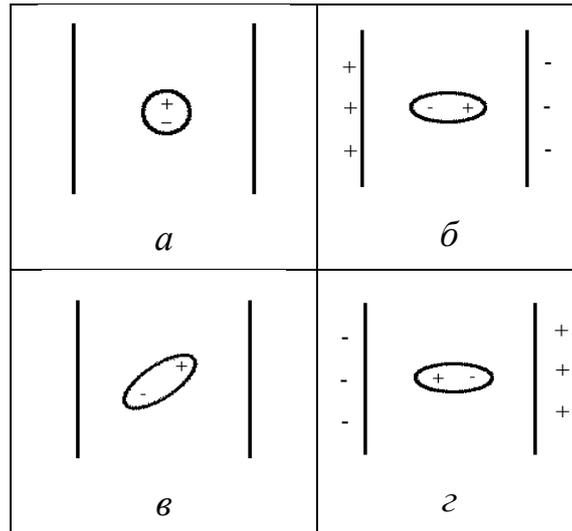


Рисунок 33 – Поведінка неполярної та полярної молекул у статичному електричному полі; *a, в* – поле відсутнє; *б, г* – поле накладене

Внаслідок цього центри ваги зарядів зміщуються у протилежні боки, і молекула набуває наведений ДМ:

$$\mu = el, \quad (25.8)$$

де  $e$  – елементарний заряд;  $l$  – відстань між центрами ваги.

Величина наведеного ДМ залежить від властивостей молекули та напруження прикладеного поля:

$$\mu = \alpha E, \quad (25.9)$$

де  $\alpha$  – поляризованість (здатність до поляризації);  $E$  – напруження поля.

Порівняння формул (25.8) та (25.9) дає можливість визначити вимірність поляризованості:

$$\alpha = \frac{el}{E} = \left[ \frac{\text{Кл} \cdot \text{м}}{\text{Кл} / \text{м}^2} \right] = [\text{м}^3]. \quad (25.10)$$

Якщо у статичному електричному полі розташувати полярну молекулу (молекула має власний ДМ), то вона під впливом поля буде прагнути орієнтуватися вздовж напрямку поля (орієнтаційна поляризованість) (див. рис. 32 г). Орієнтаційній поляризованості буде заважати тепловий рух молекул, тому  $\alpha_{\text{ор}}$  пропорційна власному ДМ та обернено пропорційна температурі:

$$\alpha_{\text{ор}} = \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (25.11)$$

де  $\mu$  – власний ДМ;  $k$  – постійна Больцмана;  $T$  – температура.

Крім того, під впливом поля буде відбуватися зміщення зарядів, тобто електронна та ядерна поляризованість ( $\alpha_{ел}$  та  $\alpha_{яд}$ ). Загальна поляризованість буде складатися з суми окремих видів поляризованості:

$$\alpha = \alpha_{ел.} + \alpha_{яд.} + \alpha_{ор.} \quad (25.12)$$

Якщо полярну молекулу розташувати у змінному електричному полі високої частоти, то буде мати місце лише електронна поляризованість, бо молекула не буде встигати переорієнтуватися за час зміни напрямку поля, крім того, важкі ядра також не будуть встигати за полем. Таким високочастотним електричним полем є поле світлової хвилі. У такому полі, як вже вказувалося, буде спостерігатися тільки електронна поляризованість.

Поляризованість є властивістю однієї молекули, тобто мікро-властивістю, а здібність до поляризації одного моля характеризується макровластивістю – поляризацією:

$$P = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha, \quad (25.13)$$

де  $P$  – поляризація;  $\alpha$  – поляризованість;  $N_A$  – стала Авогадро.

Поляризація, як макровластивість, пов'язана з іншою властивістю, яка характеризує загальну поведінку молекул в електричному полі, – діелектричною сталою. Цей зв'язок відображається рівнянням Клаузіуса-Моссотті:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}, \quad (25.14)$$

де  $\varepsilon$  – відносна діелектрична стала;  $M$  – молярна вага;  $d$  – густина.

З рівнянь (25.11), (25.12), (25.13) та (25.14) можна отримати рівняння Дебая, яке лежить в основі експериментальних методів визначення ДМ:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \left( \alpha_{ел.} + \alpha_{яд.} + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \quad (25.15)$$

Рівняння (25.15) являє собою пряму залежність поляризації від  $1/T$ , де тангенс кута нахилу дорівнює  $\frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT}$ .

Таким чином, вимірюючи значення поляризації, можна визначити скалярне значення ДМ. Цей метод має назву першого методу Дебая і

його застосовують лише для газів, де можна нехтувати міжмолекулярною взаємодією.

Якщо ж ці вимірювання здійснювати при сталій температурі, то

$$\mu = \sqrt{\frac{9kT(P - P_{ел.} - P_{яд.})}{4\pi N_A}}. \quad (25.16)$$

Враховуючи, що  $\alpha_{яд.}$  складає не більш 5% від  $\alpha_{ел.}$ , цією величиною можна знехтувати.

Беручи до уваги, що діелектрична стала пов'язана з показником заломлення світлової хвилі співвідношенням:

$$\varepsilon = n_{\infty}^2, \quad (25.17)$$

де  $n_{\infty}$  – показник заломлення нескінченно довгих хвиль, а також, що показник заломлення майже не залежить від довжини хвилі, можна записати формулу Лоренца-Лорентца:

$$P \approx \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = R, \quad (25.18)$$

де  $n_D$  – показник заломлення, що відповідає довжині хвилі жовтої лінії натрію;  $R$  – молярна рефракція.

Рефракція є адитивною величиною і може бути складена з рефракцій окремих атомів та атомних зв'язків, які наведені у довідниках. Тоді остаточно

$$\mu = 0,0128\sqrt{(P - R)T}. \quad (25.19)$$

Але у цьому випадку треба підставляти у формулу таке значення поляризації, коли відсутня взаємодія між молекулами досліджуваної речовини. Це можна зробити, якщо поляризацію розведених розчинів досліджуваної речовини виміряти у неполярних розчинниках. Цей метод має назву другого методу Дебая.

У розведених розчинах у неполярних розчинниках молекули досліджуємих речовин знаходяться на значній відстані одна від одної, тому їх взаємодією можна нехтувати.

Поляризацію розчину ( $P_{12}$ ) можна прийняти рівною сумі поляризацій розчинника та розчиненої речовини:

$$P_{12} = P_1 N_1 + P_2 N_2, \quad (25.20)$$

де  $P_1$  та  $P_2$  – поляризація розчинника та розчиненої речовини, відповідно;  $N_1$  та  $N_2$  – їх мольні частки.

З рівняння (25.20) випливає, що

$$P_2 = \frac{P_{12} - P_1 N_1}{N_2}. \quad (25.21)$$

Щоб повністю виключити взаємодію молекул у розчині, треба визначити величину  $P_2$  у нескінченно розведеному розчині. Для цього треба визначити величину  $P_2$  при різних концентраціях (мольних частках) розчину, побудувати графік залежності  $P_2 = f(N_2)$  та винайти  $P_{2,\infty}$  екстраполяцією до  $N_2 = 0$  (рис. 34).

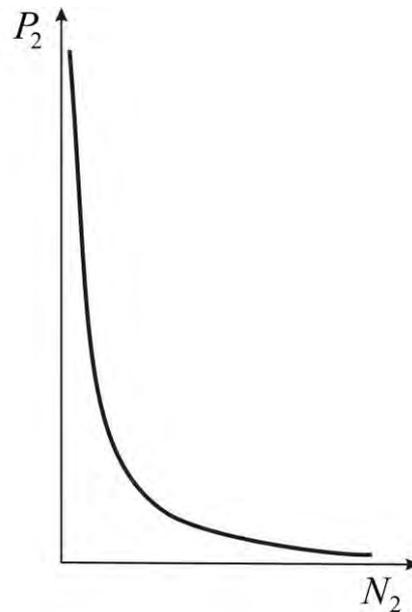


Рисунок 34 – Залежність поляризації розчиненої речовини  $P_2$  від концентрації  $N_2$

Внаслідок нелінійного характеру залежності  $P_2$  від  $N_2$  екстраполяція не може бути точною. Тому зручно користуватися методом, запропонованим Гедестрантом, згідно з яким визначають кут нахилу лінійних залежностей діелектричної сталої ( $\epsilon$ ) та густини ( $d$ ) від мольної частки ( $N_2$ ) (рис. 34):

$$\epsilon_{12} = \epsilon_1 + \alpha N_2 \quad (25.22)$$

$$d_1 = d_1 + \beta N_2, \quad (25.23)$$

де  $\alpha = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta N_2}$ ;  $\beta = \frac{\Delta d}{\Delta N_2}$ .

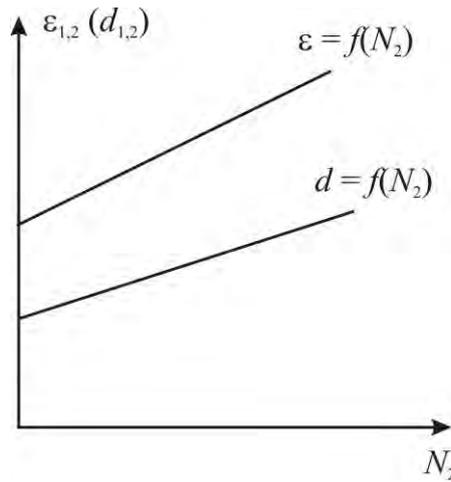


Рисунок 35 – Залежність діелектричної сталої  $\epsilon_{1,2}$  та густини  $d_{1,2}$  від концентрації  $N_2$

Згідно з методом Гедестранта

$$P_{2\infty} = A(M_2 - \beta \frac{M_1}{d_1}) + B\alpha, \quad (25.24)$$

де  $A = \frac{(\epsilon_1 - 1)}{(\epsilon_1 + 2)d_1}$ ;  $B = \frac{3M_1}{d_1(\epsilon_1 + 2)^2}$ .

Знайдене за формулою (25.24) значення  $P_{2\infty}$  підставляють до формули (25.19) та розраховують ДМ.

### *Порядок виконання роботи*

Експериментальне визначення ДМ зводиться до вимірювання діелектричної сталої та густини розчинів відомої концентрації.

Густину можна визначити пікнометричним методом, а відносну діелектричну сталу – шляхом вимірювання ємності конденсатора. Ємність конденсатора можна записати як

$$C_0 = k\epsilon_0 + C_n; C_1 = k\epsilon_1 + C_n; C_{12} = k\epsilon_{12} + C_n, \quad (25.25)$$

де  $C_0, C_1, C_{12}$  – ємність конденсатора, заповненого повітрям, розчинником та розчином, відповідно;  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_{12}$  – відносна діелектрична стала повітря, розчинника та розчину, відповідно;  $C_n$  – ємність проводів.

Із співвідношень (50), беручи до уваги, що відносна діелектрична стала повітря  $\epsilon_0=1$ , можна отримати формулу для розрахунку діелектричної сталої розчину:

$$\epsilon_{12} = \frac{\epsilon_1 - 1}{C_1 - C_0} (C_{12} - C_0) + 1 \quad (25.26)$$

або

$$\epsilon_{12} = k(C_{12} - C_0) + 1, \quad (25.27)$$

де

$$k = \frac{\epsilon_1 - 1}{C_1 - C_0}. \quad (25.28)$$

Таким чином, визначивши ємність конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчином, що досліджується ( $C_{12}$ ), можна обчислити діелектричну проникність розчину ( $\epsilon_{12}$ ).

У роботі використовують розчини органічних речовин в одному з неполярних розчинників п'яти концентрацій (по вказівці викладача). Вимір ємностей проводять за допомогою автоматичного моста змінного струму з цифровим відліком Р 5058 (далі АМЗС).

Вимір ємності розчину базується на визначенні величини його опору змінному електричному струму заданої частоти методом автоматичного врівноваження вимірювального кола за допомогою АМЗС. Після включення електроживлення внутрішній генератор АМЗС формує синусоїдальну напругу, що подається на об'єкт виміру, у режимі автоматичного запуску починається операція вибору діапазона, після завершення якої відбувається врівноваження АМЗС. На цифровому табло з'являється значення ємності об'єкта у  $pF$  (пікофарадах).

Перед виміром АМЗС має бути підготовленим до роботи. У вихідному стані на панелі МОСТА у режимі вимірювання повинні бути натиснутими такі кнопки: 1. Вимір –  $C_x, \text{tg } \delta$ ; 2. Частота –  $10^3$  Гц; 3. Запуск – АВТ.

Об'єкт виміру підключається до АМЗС по чотиризначній схемі. Далі необхідно включити тумблер «МЕРЕЖА» і через 1 хв. АМЗС буде готовий до роботи. У режимі роботи з автоматичним запуском необхідно дочекатися стійкої індикації виміру і зафіксувати

його. Нестійкі показання свідчать про неякісний контакт при підключенні вимірювальної комірки.

Виміряють ємність порожнього конденсатора  $C_0$ , конденсатора з розчинником  $C_1$  і розчинами п'яти концентрацій  $C_{1,2}$ .

Для цього в конденсаторну комірку наливають рідину так, щоб вона повністю покрила його пластини. Після кожного виміру ячейку промивають і висушують.

Розраховують  $\epsilon_{1,2}$  для розчинів п'яти концентрацій. Будуєть графіки залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\epsilon_{1,2} = f(N_2)$  для визначення  $P_{2\infty}$  за формулою (49).

Розраховують значення рефракції  $R$ , користуючись табл. 20.

Таблиця 20. Атомні рефракції  $R$  (см<sup>3</sup>/г-атом)

H	1,100	N	
C	2,418	Перв. аліфатичні аміни	2,322
CH <sub>2</sub> -група	4,618	Втор. аліфатичні аміни	2,502
O гідроксильний	1,525	Трет. аліфатичні аміни	2,840
O карбонільний	2,211	Перв. ароматичні аміни	3,016
F	0,997	Нітрили	3,118
Cl	5,967	Іміди	3,776
Br	8,865	У аміаку	2,48
I	13,900	NO <sub>2</sub> -група в алкілнітратах	7,59
S в R-SH	7,69	NO <sub>2</sub> -група в нітроарилах	7,30

#### Інкременти

Подвійного зв'язку.....1,733

Потрійного зв'язку.....2,398

Розраховують значення дипольного моменту за формулою (25.19).

Проводять векторний розрахунок дипольного моменту молекули досліджуваної речовини, порівнюють із значенням, одержаним експериментально. Оцінюють відносну помилку експерименту.

Таблиця 21. Значення групових моментів для розрахунку дипольних моментів молекул за векторною схемою (бензол,  $T = 298\text{K}$ )

Група (X)	$\mu_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-X, D}}$		$\theta, ^\circ$	$\mu_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-X, D}}$		$\theta, ^\circ$
	газ	розчин		газ	розчин	
CH <sub>3</sub>	0,37	0,37	0	0	0	–
CN	4,39	4,05	180		3,40	180
CHO		2,96	146	2,72	2,49	125
COOH		1,64	106	1,73	1,63	106
COCH <sub>3</sub>	3,00	2,96	132	2,90	2,75	120
COOCH <sub>3</sub>		1,83	110	1,67	1,75	110
OH	1,40	1,60	90	1,70	1,70	118
OCH <sub>3</sub>	1,35	1,28	72	1,30	1,28	124
NH <sub>2</sub>	1,48	1,53	48,5	1,28	1,46	91
NO <sub>2</sub>	4,19	4,01	180	3,50	3,10	180
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,61	1,58	30	0,61	0,86	109
F	1,61	1,47	180	1,85	1,79	180
Cl	1,76	1,59	180	1,86	1,87	180
Br	1,64	1,57	180	1,82	1,82	180
I	1,71	1,40	180	1,70	1,65	180

Кут  $\theta^\circ$ , утворений напрямком моменту даної групи і напрямком зв'язку між цією функціональною групою (X) і атомом вуглецю, до якого вона приєднана. Якщо (X) служить негативним кінцем диполя, то значення кута  $\theta$  завжди більше  $90^\circ$ , і навпаки.

Таблиця 22. Значення атомних рефракцій

Атом	$R_D, \text{cm}^3/\text{г-атом}$
C	2,418
H	1,100
N	2,322
Cl	5,967
Br	8,865
I	13,900
група CO (ефірна)	4,061
група CO (карбонільна)	4,629
група NO <sub>2</sub>	7,300
група CH <sub>2</sub>	4,618
група CH <sub>3</sub>	5,718
група OH	2,625

Таблиця 23 Значення інкрементів зв'язків

Зв'язки	$R_D$ , см <sup>3</sup> /г-атом
Подвійний ( $C = C$ )	1,733
Потрійний ( $C \equiv C$ )	2,398

### Контрольні запитання

1. Що характеризує дипольний момент молекули?
2. В яких одиницях вимірюють дипольний момент?
3. Які групи відносяться до регулярних?
4. Які методи знаходження дипольного моменту вам відомі?
5. Які недоліки має перший метод Дебая знаходження дипольного моменту?
6. Чому потрібно проводити екстраполяцію поляризації для знаходження дипольного моменту другим методом Дебая?
7. Як взаємодіють із зовнішнім полем неполярні і полярні молекули?
8. Що таке рефракція, і як можна її розрахувати?
9. У чому суть методу Гедестранта?
10. Як можна виміряти діелектричну постійну розчинів?
11. Що таке поляризованість?
12. Чому можна замість показника заломлення нескінченно довгих хвиль користуватися показником заломлення видимих довжин хвиль?



## БАГАТОВАРІАНТНІ ЗАВДАННЯ ДО ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ 25

### ВАРІАНТ 1

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\epsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\epsilon_{1,2} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,2-днітробензол  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$   $M_2 = 168,11$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1$ , г	$g_2$ , г	$N_2$	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$\epsilon$	$C$ , пф	$T$ , К = 298	
0					1,0	23,3	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	53,0	$B =$	
2	995	5		0,876		55,6	$\alpha =$	
3	993	7		0,877		56,7	$\beta =$	
4	975	25		0,884		66,6	$R_D =$	
5	963	37		0,889		73,4	$P_{2\infty} =$	
6	954	46		0,893		78,7	$\mu =$	
7	0	1000		1,565			$n_D =$	1,640

### Контрольні запитання до роботи 25/01

1. Чому другий метод Дебая не застосовується для визначення дипольних моментів концентрованих розчинів та індивідуальних рідин?
2. Обчислити дипольний момент  $\mu(D)$   $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  у парах, якщо молярна поляризація  $P_1 = 81,5$  (см<sup>3</sup>/моль) при  $T_1 = 20\text{C}$ , а при  $T_2 = 40\text{C}$ ,  $P_2 = 77,6$  (см<sup>3</sup>/моль).

## ВАРІАНТ 2

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

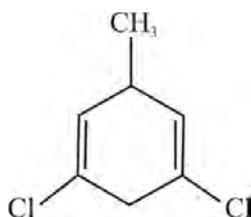
1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\epsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\epsilon_{1,2} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,3-дінітробензол  $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$   $M_2 = 168,11$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1, \text{Г}$	$g_2, \text{Г}$	$N_2$	$d, \text{г/см}^3$	$\epsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{К} = 298$	
0					1,0	20,6	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	46,9	$B =$	
2	995	5		0,876		47,8	$\alpha =$	
3	990	10		0,878		48,8	$\beta =$	
4	975	25		0,885		51,7	$R_D =$	
5	962	38		0,890		54,3	$P_{2\infty} =$	
6	950	50		0,896		56,6	$\mu =$	
7	0	1000		1,565			$n_D =$	1,640

### Контрольні запитання до роботи 25/02

1. У чому полягає експериментальне визначення діелектричної проникності рідин?
2. Використовуючи групові моменти, розрахувати дипольний момент молекули



### ВАРІАНТ 3

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\epsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\epsilon_{1,2} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,4-дінітробензол  $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$   $M_2 = 168,11$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1$ , г	$g_2$ , г	$N_2$	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$\epsilon$	$C$ , пф	$T$ , К = 298	
0					1,0	21,4	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	48,7	$B =$	
2	993	7		0,877		48,8	$\alpha =$	
3	989	11		0,879		48,9	$\beta =$	
4	973	27		0,886		49,1	$R_D =$	
5	961	39		0,892		49,3	$P_{2\infty} =$	
6	951	49		0,896		49,5	$\mu =$	
7	0	1000		1,565			$n_D =$	1,640

### Контрольні запитання до роботи 25/03

1. У чому сутність методу екстраполяції поляризації розчину  $P_{2\infty}$ , запропонованого Гедестрантом?
2. Як виражається дипольний момент молекули в системі одиниць SI і CGSE? Який між ними зв'язок?

### ВАРІАНТ 4

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\epsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\epsilon_{1,2} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);

3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;

4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,2-нітрофенол ( $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ )  $M_2 = 139,12$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1, \text{г}$	$g_2, \text{г}$	$N_2$	$d, \text{г/см}^3$	$\varepsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{К} = 298$	
0					1,0	24,3	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	55,3	$B =$	
2	993	7		0,877		56,5	$\alpha =$	
3	989	11		0,879		57,3	$\beta =$	
4	973	27		0,886		60,6	$R_D =$	
5	961	39		0,892		63,0	$P_{2\infty} =$	
6	951	49		0,897		65,0	$\mu =$	
7	0	1000		1,296			$n_D$	1,547

### Контрольні запитання до роботи 25/04

1. Обчислити дипольний момент  $\mu(D)$   $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  у парах, якщо молярна поляризація  $P_1 = 96,5$  ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) при  $T_1 = 71\text{C}$ , а при  $T_2 = 234\text{C}$ ,  $P_2 = 82,4$  ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ).

2. Як визначають дипольний момент молекул газу за 1 методом Дебая?

### ВАРІАНТ 5

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\varepsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\varepsilon_{12} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);

3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;

4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,3-нітрофенол ( $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ )  $M_2 = 139,12$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1, \text{Г}$	$g_2, \text{Г}$	$N_2$	$d, \text{Г/см}^3$	$\varepsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{К} = 298$	
0					1,0	21,1	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	48,0	$B =$	
2	985	15		0,890		52,2	$\alpha =$	
3	975	25		0,900		54,9	$\beta =$	
4	965	35		0,911		57,9	$R_D =$	
5	955	45		0,922		60,9	$P_{2\infty} =$	
6	945	55		0,933		64,0	$\mu =$	
7	0	1000		1,485			$n_D =$	1,647

### Контрольні запитання до роботи 25/05

1. Яке явище покладене в основу методів виміру показників заломлення різних речовин?
2. Обчислити дипольний момент  $\mu(D)$   $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  у парах, якщо молярна поляризація  $P_1 = 85,6$  ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) при  $T_1 = 25\text{C}$ , а при  $T_2 = 45\text{C}$   $P_2 = 81,5$  ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ).

### ВАРІАНТ 6

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\varepsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\varepsilon_{1,2} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,4-нітрофенол ( $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ )  $M_2 = 139,12$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1, \text{Г}$	$g_2, \text{Г}$	$N_2$	$d, \text{г/см}^3$	$\varepsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{К} = 298$	
0					1,0	19,8	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	45,0	$B =$	
2	990	10		0,876		49,0	$\alpha =$	
3	980	20		0,878		53,2	$\beta =$	
4	970	30		0,880		57,0	$R_D =$	
5	960	40		0,882		61,2	$P_{2\infty} =$	
6	950	50		0,885		65,4	$\mu =$	
7	0	1000		1,479			$n_D =$	1,645

### Контрольні запитання до роботи 25/06

1. Як експериментально можна визначити рефракцію? Для чого вона застосовується?
2. Обчислити по адитивній схемі молярну рефракцію 1,4-нітроаніліну й нафталіну.

### ВАРІАНТ 7

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\varepsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\varepsilon_{1,2} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,2-нітротолуол ( $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ )  $M_2 = 137,15$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1, \text{г}$	$g_2, \text{г}$	$N_2$	$d, \text{г/см}^3$	$\varepsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{К} = 298$	
0					1,0	22,1	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	50,3	$B =$	
2	988	12		0,876		53,2	$\alpha =$	
3	976	24		0,879		56,1	$\beta =$	
4	964	36		0,881		59,2	$R_D =$	
5	952	48		0,884		62,1	$P_{2\infty} =$	
6	940	60		0,886		65,2	$\mu =$	
7	0	1000		1,164			$n_D =$	1,543

### Контрольні запитання до роботи 25/07

1. Як відбувається поляризація молекул у змінному електричному полі? У яких випадках виконується рівняння Лоренц-Лорентца?
2. Чи можна використовувати дані з вимірів діелектричної проникності й показника переломлення як міру чистоти цієї речовини?

### ВАРІАНТ 8

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\varepsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\varepsilon_{12} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,3-нітротолуол ( $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ )  $M_2 = 137,15$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1, \text{Г}$	$g_2, \text{Г}$	$N_2$	$d, \text{г/см}^3$	$\varepsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{К} = 298$	
0					1,0	22,1	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	50,3	$B =$	
2	988	12		0,876		53,2	$\alpha =$	
3	976	24		0,879		56,1	$\beta =$	
4	964	36		0,881		59,2	$R_D =$	
5	952	48		0,884		62,1	$P_{2\infty} =$	
6	940	60		0,886		65,2	$\mu =$	
7	0	1000		1,164			$n_D =$	1,543

### Контрольні запитання до роботи 25/08

1. Як з рівняння Дебая можна визначити дипольний момент?
2. Як поведуться полярні молекули в статичному електричному полі?  
У яких випадках виконується рівняння Дебая?

### ВАРІАНТ 9

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

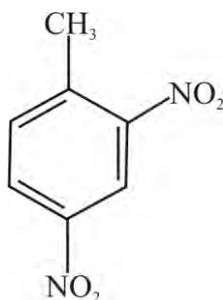
1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\varepsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\varepsilon_{1,2} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,4-нітротолуол ( $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ )  $M_2 = 137,15$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1, \text{Г}$	$g_2, \text{Г}$	$N_2$	$d, \text{г/см}^3$	$\varepsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{К} = 298$	
0					1,0	20,7	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	47,1	$B =$	
2	990	10		0,876		50,4	$\alpha =$	
3	980	20		0,879		53,8	$\beta =$	
4	970	30		0,881		57,1	$R_D =$	
5	960	40		0,883		60,3	$P_{2\infty} =$	
6	950	50		0,886		63,8	$\mu =$	
7	0	1000		1,283			$n_D =$	1,613

### Контрольні запитання до роботи 25/09

1. Чому для визначення  $P_{2\infty}$  не можна використовувати залежність  $P_2$  від  $N_2$ ?
2. Використовуючи групові моменти, розрахувати дипольний момент молекули



### ВАРІАНТ 10

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\varepsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\varepsilon_{12} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з

дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,2- нітроанілін ( $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ )  $M_2 = 138,13$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1=78,12$

№	$g_1, \text{г}$	$g_2, \text{г}$	$N_2$	$d, \text{г/см}^3$	$\epsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{К} = 298$	
0					1,0	22,2	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	50,5	$B =$	
2	990	10		0,876		54,6	$\alpha =$	
3	980	20		0,877		59,1	$\beta =$	
4	970	30		0,879		63,4	$R_D =$	
5	960	40		0,881		67,8	$P_{2\infty} =$	
6	950	50		0,883		72,2	$\mu =$	
7	0	1000		1,442			$n_D =$	1,691

### Контрольні запитання до роботи 25/10

1. Як поведуться неполярні молекули в статичному електричному полі? У яких випадках виконується рівняння Клаузіуса – Моссоті?
2. Як орієнтаційна поляризованість залежить від температури?

### ВАРІАНТ 11

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\epsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\epsilon_{1,2} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,3-нітроанілін ( $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ )  $M_2 = 138,13$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1, \Gamma$	$g_2, \Gamma$	$N_2$	$d, \Gamma/\text{cm}^3$	$\varepsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{K} = 298$	
0					1,0	19,8	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	45,0	$B =$	
2	990	10		0,881		48,9	$\alpha =$	
3	980	20		0,888		52,9	$\beta =$	
4	970	30		0,895		56,8	$R_D =$	
5	960	40		0,902		60,7	$P_{2\infty} =$	
6	950	50		0,909		64,7	$\mu =$	
7	0	1000		1,430			$n_D =$	1,683

### Контрольні запитання до роботи 25/11

1. Обчислити за адитивною схемою молярну рефракцію антрацену й тринітротолуолу.
2. Як визначають дипольний момент молекул полярної речовини, що перебуває в рідкому або твердому агрегатному стані? 2 метод Дебая.

### ВАРІАНТ 12

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\varepsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\varepsilon_{1,2} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,4- нітроанілін ( $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ )  $M_2 = 138,13$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1, \text{Г}$	$g_2, \text{Г}$	$N_2$	$d, \text{г/см}^3$	$\varepsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{К} = 298$	
0					1,0	24,2	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	55,1	$B =$	
2	990	10		0,879		62,2	$\alpha =$	
3	980	20		0,885		69,9	$\beta =$	
4	970	30		0,891		77,5	$R_D =$	
5	960	40		0,897		85,4	$P_{2\infty} =$	
6	950	50		0,903		93,0	$\mu =$	
7	0	1000		1,424			$n_D =$	1,679

### Контрольні запитання до роботи 25/12

1. Що таке «деформаційна поляризація»? З яких внесків вона складається?
2. Електричні моменти диполя молекул  $\text{CO}_2$  і  $\text{CS}_2$  дорівнюють нулю. Чому момент молекули  $\text{COS}$  досить високий ( $6,61 \cdot 10^{-30}$  Кл·м)?

### ВАРІАНТ 13

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\varepsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\varepsilon_{12} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,2-хлортолуол (*o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl) M<sub>2</sub> = 126,59 в бензолі (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) M<sub>1</sub> = 78,12

№	g <sub>1</sub> , г	g <sub>2</sub> , г	N <sub>2</sub>	d, г/см <sup>3</sup>	ε	C, пф	T, K = 298	
0					1,0	25,3	A =	
1	1000	0		0,874	2,275	57,6	B =	
2	990	10		0,876		58,1	α =	
3	980	20		0,878		58,7	β =	
4	970	30		0,881		59,3	R <sub>D</sub> =	
5	960	40		0,883		59,9	P <sub>2∞</sub> =	
6	950	50		0,885		60,5	μ =	
7	0	1000		1,082			n <sub>D</sub> =	1,523

### Контрольні запитання до роботи 25/13

1. У чому полягає метод векторного розрахунку дипольного моменту?
2. Які існують методи визначення величини рефракції досліджуваної речовини? Який її фізичний сенс?

### ВАРІАНТ 14

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього (C<sub>0</sub>), з розчинником (C<sub>1</sub>) та з розчинами, що досліджуються (C<sub>12</sub>):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій (ε<sub>12</sub>); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\epsilon_{1,2} = f(N_2)$  визначити P<sub>2∞</sub> за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції R;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях (D) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,3-хлортолуол ( $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ )  $M_2 = 126,59$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1, \text{Г}$	$g_2, \text{Г}$	$N_2$	$d, \text{г/см}^3$	$\varepsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{К} = 298$	
0					1,0	24,6	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	56,0	$B =$	
2	990	10		0,876		56,7	$\alpha =$	
3	980	20		0,879		57,4	$\beta =$	
4	970	30		0,881		58,2	$R_D =$	
5	960	40		0,884		58,9	$P_{2\infty} =$	
6	950	50		0,887		59,7	$\mu =$	
7	0	1000		1,072			$n_D =$	1,518

### Контрольні запитання до роботи 25/14

1. Розрахувати за векторною схемою дипольний момент хлороцтової кислоти  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ , взявши кут між зв'язками  $\text{C} - \text{Cl}$  і  $\text{C}$  рівним  $109,5^\circ$ .
2. Як визначити поляризацію розчиненої речовини?

### ВАРІАНТ 15

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\varepsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\varepsilon_{1,2} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,4-хлортолуол ( $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ )  $M_2 = 126,59$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1, \Gamma$	$g_2, \Gamma$	$N_2$	$d, \Gamma/\text{cm}^3$	$\varepsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{K} = 298$	
0					1,0	24,2	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	55,1	$B =$	
2	990	10		0,877		56,2	$\alpha =$	
3	980	20		0,880		57,2	$\beta =$	
4	970	30		0,882		58,3	$R_D =$	
5	960	40		0,885		59,4	$P_{2\infty} =$	
6	950	50		0,888		60,5	$\mu =$	
7	0	1000		1,069			$n_D =$	1,515

### Контрольні запитання до роботи 25/15

1. Як розрахувати мольну частку компонентів по ваговій концентрації розчину?
2. Чому електричний момент диполя молекули 1, 4-діхлорбензолу дорівнює нулю, а молекули дігідроксибензолу (гідрохінону) дорівнює  $5,48 \cdot 10^{-30}$  Кл·м?

### ВАРІАНТ 16

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\varepsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\varepsilon_{12} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,2-хлоранілін (*o*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>) M<sub>2</sub> = 127,58 в бензолі (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) M<sub>1</sub> = 78,12

№	g <sub>1</sub> , г	g <sub>2</sub> , г	N <sub>2</sub>	d, г/см <sup>3</sup>	ε	C, пф	T, К = 298	
0					1,0	18,2	A =	
1	1000	0		0,874	2,275	41,4	B =	
2	975	25		0,882		42,8	α =	
3	950	50		0,888		44,1	β =	
4	925	75		0,896		45,5	R <sub>D</sub> =	
5	900	100		0,902		46,9	P <sub>2∞</sub> =	
6	875	125		0,910		48,3	μ =	
7	0	1000		1,213			n <sub>D</sub> =	1,586

### Контрольні запитання до роботи 25/16

1. Полярні й неполярні молекули. Дипольний момент як міра полярності молекул. Одиниці виміру. Навести приклади.
2. Як розрахувати діелектричну проникність речовини на підставі вимірів ємності конденсатора із цією речовиною?

### ВАРІАНТ 17

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього (C<sub>0</sub>), з розчинником (C<sub>1</sub>) та з розчинами, що досліджуються (C<sub>12</sub>):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій (ε<sub>12</sub>); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\epsilon_{1,2} = f(N_2)$  визначити P<sub>2∞</sub> за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції R;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях (D) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,3-хлоранілін (*m*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>) M<sub>2</sub> = 127,58 в бензолі (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) M<sub>1</sub> = 78,12

№	g <sub>1</sub> , г	g <sub>2</sub> , г	N <sub>2</sub>	d, г/см <sup>3</sup>	ε	C, пф	T, К = 298	
0					1,0	18,2	A =	
1	1000	0		0,874	2,275	41,4	B =	
2	975	25		0,882		44,3	α =	
3	950	50		0,890		47,4	β =	
4	925	75		0,899		50,2	R <sub>D</sub> =	
5	900	100		0,907		53,3	P <sub>2∞</sub> =	
6	875	125		0,915		56,4	μ =	
7	0	1000		1,216			n <sub>D</sub> =	1,587

### Контрольні запитання до роботи 25/17

1. У чому особливості визначення дипольного моменту за методом Дебая (вимір у газовій фазі)?
2. Що таке власний і індукований дипольний момент? Навести приклад.

### ВАРІАНТ 18

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього (C<sub>0</sub>), з розчинником (C<sub>1</sub>) та з розчинами, що досліджуються (C<sub>12</sub>):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій (ε<sub>12</sub>); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\epsilon_{1,2} = f(N_2)$  визначити P<sub>2∞</sub> за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції R;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях (D) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,4-хлоранілін ( $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ )  $M_2 = 127,58$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1, \text{г}$	$g_2, \text{г}$	$N_2$	$d, \text{г/см}^3$	$\varepsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{К} = 298$	
0					1,0	18,2	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	41,4	$B =$	
2	975	25		0,882		44,9	$\alpha =$	
3	950	50		0,889		48,5	$\beta =$	
4	925	75		0,897		52,3	$R_D =$	
5	900	100		0,905		56,1	$P_{2\infty} =$	
6	875	125		0,913		59,9	$\mu =$	
7	0	1000		1,427			$n_D =$	1,719

### Контрольні запитання до роботи 25/18

1. Яку структуру мають ізомери трихлорбензолу, якщо вони мають такі дипольні моменти:  $0,0 \text{ Кл}\cdot\text{м}$ ;  $4,21 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ ;  $7,78 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ ?
2. Обчислити молярну рефракцію речовини А, якщо при температурі  $T = 293\text{К}$  густина  $a$  %-го розчину речовини А в розчиннику В дорівнює  $d$ , показник заломлення розчину дорівнює  $n$ . Густина розчинника В дорівнює  $d_0$ , а його показник заломлення  $n_0$ .

### ВАРІАНТ 19

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\varepsilon_{12}$ );
2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\varepsilon_{12} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і ( $\text{Кл}\cdot\text{нм}$ ), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,2-нітрохлорбензол (*o*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>) M<sub>2</sub>=157,56 в бензолі (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) M<sub>1</sub>=78,12

№	g <sub>1</sub> , г	g <sub>2</sub> , г	N <sub>2</sub>	d, г/см <sup>3</sup>	ε	C, пф	T, К = 298	
0					1,0	19,6	A =	
1	1000	0		0,874	2,275	44,6	B =	
2	975	25		0,879		52,3	α =	
3	950	50		0,884		59,4	β =	
4	925	75		0,889		67,4	R <sub>D</sub> =	
5	890	110		0,897		77,4	P <sub>2∞</sub> =	
6	850	150		0,907		90,9	μ =	
7	0	1000		1,368			n <sub>D</sub> =	1,544

### Контрольні запитання до роботи 25/19

1. Що називається молярною поляризацією полярних молекул? У яких одиницях вона вимірюється?
2. Електричні моменти диполів молекул галогеноводнів мають такі значення, К·м

HF	$6,38 \cdot 10^{-30}$	HBr	$2,67 \cdot 10^{-30}$
HCl	$3,61 \cdot 10^{-30}$	HI	$1,40 \cdot 10^{-30}$

Чому електричні моменти диполів цих молекул при переході елементів уздовж по підгрупі зменшуються (хоча відстані між ядрами атомів у молекулах зростають)?

### ВАРІАНТ 20

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього (C<sub>0</sub>), з розчинником (C<sub>1</sub>) та з розчинами, що досліджуються (C<sub>12</sub>):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій (ε<sub>12</sub>); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\epsilon_{1,2} = f(N_2)$  визначити P<sub>2∞</sub> за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції R;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях (D) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,3-нітрохлорбензол ( $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ )  $M_2=157,56$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1=78,12$

№	$g_1, \text{г}$	$g_2, \text{г}$	$N_2$	$d, \text{г/см}^3$	$\epsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{К} = 298$	
0					1,0	19,6	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	44,6	$B =$	
2	975	25		0,879		49,4	$\alpha =$	
3	950	50		0,883		54,3	$\beta =$	
4	925	75		0,887		58,8	$R_D =$	
5	890	110		0,894		65,7	$P_{2\infty} =$	
6	850	150		0,902		74,3	$\mu =$	
7	0	1000		1,534			$n_D =$	1,648

### Контрольні запитання до роботи 25/20

1. Молекула  $\text{NF}_3$  має менший електричний момент диполя, ніж молекула  $\text{NH}_3$  (відповідно  $0,70 \cdot 10^{-30}$  і  $4,88 \cdot 10^{-30}$  Кл·м). Чим пояснюється така розбіжність в значеннях моментів цих молекул?
2. Що називається поляризованістю полярних молекул? У яких одиницях вона вимірюється? Які види поляризованості розрізняють?

### ВАРІАНТ 21

Використовуючи дані про ємності конденсаторів – порожнього ( $C_0$ ), з розчинником ( $C_1$ ) та з розчинами, що досліджуються ( $C_{12}$ ):

1. Розрахувати діелектричну проникність для розчинів п'яти концентрацій ( $\epsilon_{12}$ ); 2. за допомогою графіків залежностей  $d = f(N_2)$  та  $\epsilon_{12} = f(N_2)$  визначити  $P_{2\infty}$  за формулою (25.24);
3. Користуючись даними, наведеними в табл., розрахувати значення рефракції  $R$ ;
4. Визначити дипольний момент речовини за формулою (25.19), результат представити у одиницях ( $D$ ) і (Кл·нм), зіставити з дипольним моментом цієї речовини, розрахованим за векторною схемою.

1,4-нітрохлорбензол ( $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ )  $M_2 = 57,56$  в бензолі ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $M_1 = 78,12$

№	$g_1, \text{Г}$	$g_2, \text{Г}$	$N_2$	$d, \text{Г/см}^3$	$\varepsilon$	$C, \text{пф}$	$T, \text{К} = 298$	
0					1,0	19,6	$A =$	
1	1000	0		0,874	2,275	44,6	$B =$	
2	975	25		0,878		47,0	$\alpha =$	
3	950	50		0,880		49,6	$\beta =$	
4	925	75		0,885		52,4	$R_D =$	
5	890	110		0,890		56,6	$P_{2\infty} =$	
6	850	150		0,896		61,0	$\mu =$	
7	0	1000		1,520			$n_D =$	1,520

### Контрольні запитання до роботи 25/21

1. Як визначити питому й молярну рефракцію розчиненої речовини?
2. Яку структуру мають ізомери  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , якщо вони мають такі дипольні моменти:  $0,0 \text{ Кл}\cdot\text{м}$ ;  $4,01 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ ;  $6,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ ?



## Довідкові данні

### Одиниці виміру фізичних величин

моль (моль)	1 моль = $10^{-3}$ кмоль = $10^3$ ммоль
метр (м)	1 м = 100 см = $10^6$ мкм = $10^9$ нм = $10^{10}$ Å
метр кубічний	1 м <sup>3</sup> = $10^3$ л = $10^6$ см <sup>3</sup>
кілограм (кг)	1 кг = $10^3$ г = $10^6$ мг
Паскаль (Па)	1 Па = $10^{-3}$ кПа = $10^{-6}$ МПа.
Одиниці тиску, переводи одна в одну	1 атм = 101325 Па = 760 мм.рт.ст. = 760 Торр 1 бар = 0,987 атм
Кельвін (К), градус Цельсія (°C)	1 К + 273,15 = 1 °C
Джоуль (Дж)	1 Дж = $10^{-3}$ кДж = $10^{-6}$ МДж
Одиниці енергії та переводи одна в одну	1 Дж = 0,2390 кал, 1 кал = 4,186 Дж. 1 еВ = $1,60202 \cdot 10^{-19}$ Дж = 8066,1 см <sup>-1</sup> 1 еВ/атом = 96,37408 Дж/моль. 1 см <sup>-1</sup> = $1,9861 \cdot 10^{-23}$ Дж.

### Фізичні сталі

Число Авогадро  $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>

Універсальна газова стала  $R = 8,31441$  Дж/моль·К

Стала Больцмана  $K = R/N_A = 1,380662 \cdot 10^{-23}$  Дж/К

Стала Планка  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с = кг·м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>.

Стала Фарадея  $F = 9,648 \cdot 10^4$  Кл/моль

Заряд електрона  $|e| = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл (атомна одиниця заряду).

Маса електрона  $m_e = 9,1093 \cdot 10^{-31}$  кг

Швидкість світла  $c = 2,998 \cdot 10^8$  м/с.

## Список джерел інформації

1. С.І. Руднева, А.В. Дженюк, Д.М. Сахненко Фізична хімія. Навчальний посібник для дистанційної підготовки до лабораторних робіт з курсу фізичної хімії. - Харків: ФОП Панов А.М., 2020. – 270 с.
2. В.І.Лебідь. Фізична хімія. – Харків: Гімназія, 2008. – 478 с.
3. Практикум з курсу фізичної хімії. Ч. II / за заг. ред. Ю.І. Долженка – Харків: НТУ «ХП», 2004. – 140 с.
4. С.І. Руднева. Методичні вказівки до самостійного вивчення питань, пов'язаних з електрохімією, для студентів хімічних спеціальностей усіх форм навчання. - Харків: НТУ «ХП», 2008. – 268 с.
5. В.Гомонай. О.Гомонай. Фізична хімія. – Ужгород : Патент, 2004. – 712 с
6. М.Д. Сахненко, В.М. Артеменко. Кінетика електродних процесів. – Харків : НТУ «ХП», 2014 – 205 с.
7. А.В. Яцимирський, О.Ю. Болдирєва, О.С. Роїк Фізична хімія. Електрохімія. [Текст] : навч. посіб. для студ. хім. ф-тів вищ. навч. закл. / А.В. Яцимирський, О.Ю. Болдирєва, О.С.Роїк ; Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка. – К.: LAT & K, 2015. – 138 с.
8. S.I. Rudneva, N.D. Sakhnenko, A.V. Djenyuk. Physical chemistry: Practical course. – Kharkiv: ФЛП Панов А.Н, 2018. – 148 p.  
<https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/d603459b-b0dc-4644-ab5c-b98fb53b967b/content>
9. Руднева С.І. Методичні вказівки до самостійного вивчення питань, пов'язаних з електрохімією. Харків: НТУ „ХП”, 2008р. – 44 с.

Навчальне видання  
Серія «Фізична хімія ONLINE»

РУДНЄВА Світлана Іванівна  
САХНЕНКО Микола Дмитрович  
НЕКРАСОВ Олександр Павлович  
ДЖЕНЮК Анатолій Володимирович  
ЄРМОЛЕНКО Ірина Юріївна  
ЖЕЛАВСЬКА Юлія Анатоліївна

## **ФІЗИЧНА ХІМІЯ ONLINE**

*Навчальний посібник  
для студентів інженерно-хімічних спеціальностей*

Частина III

### **Кінетика. Електрохімія. Будова речовини**

Відповідальний за випуск проф. *М. Д. Сахненко*  
Роботу до видання рекомендував проф. *Я. М. Пітак*  
В авторській редакції

План 2025 р., поз. 36

Підп. до друку 28.11.2025 р. Формат 60 x 84 1/16.

Папір офсетний. Друк офсетний. Гарнітура Times New Roman. Ум.  
друк. арк. 19. Наклад 50 прим. Зам. № Ціна договірна

Видавничий центр НТУ «ХП»

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

61002, Харків, вул. Кирпичова, 2

Виготовлювач: ФОП Панов А.М.

м. Харків, вул. Жон Мироносиць, 10, оф. 6