


**ФІЗИЧНА ХІМІЯ ПІРОМЕТАЛУРГІЙНИХ
ПРОЦЕСІВ:**

методичні рекомендації до виконання
лабораторних робіт

Запоріжжя 2024



УДК 544.2:669(072)
Ф78

Рекомендовано Науково-методичною радою
ТОВ «ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«МЕТІНВЕСТ ПОЛІТЕХНІКА»
(протокол № 3 від 22.11.2024 р.)

Укладач

Єфімова В.Г., канд. техн. наук, доцент

Фізична хімія пірометалургійних процесів : методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт / уклад. В. Г. Єфімова. Запоріжжя : ТОВ «ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «МЕТІНВЕСТ ПОЛІТЕХНІКА». 2024. 30 с.

Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт включають теоретичний матеріал, методику виконання експерименту та аналіз експериментальних результатів, що сприяє опануванню дисципліни. Рекомендовано для студентів першого (бакалаврського) рівня освіти за спеціальністю 136 «Металургія».

УДК 544.2:669(072)



ЗМІСТ

ВСТУП	4
Лабораторна робота 1. Хімічні рівноваги	5
Лабораторна робота 2. Тиск насиченої пари	10
Лабораторна робота 3. Термічний аналіз	14
Лабораторна робота 4. Кінетика гомогенних хімічних реакцій	19
Лабораторна робота 5. Кінетика гетерогенних процесів	26
Критерії оцінювання лабораторних робіт	29
ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ	30



ВСТУП

Фізична хімія пірометалургійних процесів - це наука, яка вивчає взаємозв'язок між хімічними та фізичними явищами, дозволяє передбачити хід хімічного процесу для забезпечення найбільш швидкого та повного проведення реакції.

Шляхом експериментальних досліджень фізична хімія збагачується новими фактами, на базі яких робляться узагальнення, розробляються теорії. У свою чергу висновки з теоретичних положень вимагають свого підтвердження на досвіді.

Опанування лабораторних робіт знайомить з методами та прийомами, дотримання яких дозволяє правильно поставити досвід і отримати реальні відомості про речовину, що допомагає накопичити досвід, який у подальшій самостійній діяльності майбутнього бакалавра металурга дає можливість йому вирішувати наукові та виробничі завдання, підвищує інтерес до досліджень, поглиблює та закріплює практичні навички.

Опису конкретних лабораторних робіт передують короткі теоретичні пояснення, які дозволяють зрозуміти сенс роботи та її призначення. При перегляді експериментального дослідження в лабораторії, студент знайомиться з пристроєм та принципом дії відповідних приладів, отримує практичні навички проведення розрахунків з обробки експериментальних даних, навчається прийомам безпечної роботи з речовинами та обладнанням у фізико-хімічній лабораторії.

Дані методичні вказівки розроблено таким чином, щоб студент зміг знайти у ньому всі необхідні йому матеріали підготовки і виконання лабораторних робіт з дисципліни «Фізична хімія пірометалургійних процесів».

Лабораторний практикум містить матеріали до лабораторних робіт з усіх основних розділів фізичної хімії та поглибленого курсу фізичної хімії: термодинаміки, хімічних та фазових рівноваг, кінетики гомогенних та гетерогенних процесів.

У кожному розділі приведений короткий огляд теоретичного матеріалу, наводяться приклади розв'язування типових задач, методичні рекомендації до практичних занять з формуванням актуальності теми, переліку умінь та навичок, яких треба набути при вивченні предмета, лабораторні роботи до кожної теми. Кожна лабораторна робота складається з короткого теоретичного вступу, опису методики дослідження, послідовності виконання роботи і обробки експериментальних даних. Питання і задачі, які наведені для самостійної поза аудиторної роботи і наприкінці кожного заняття повинні допомогти студентові перевірити засвоєння теоретичного матеріалу.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 1. ХІМІЧНІ РІВНОВАГИ

Теоретичні відомості:

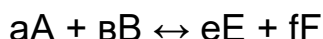
Більшість хімічних реакцій відбувається як у прямому, так і зворотному напрямі і мають назву хімічно оборотні. Через деякий час при перебігу таких реакцій встановлюється рівноважний стан.

Рівноважний стан – це стан системи, при сталих зовнішніх умовах (T, P), який зберігається не змінним з часом і не підтримується ніяким зовнішнім процесом по відношенню до системи.

Зміна стану рівноваги – одна з найважливіших умов керування хімічним процесом. Під час проведення того чи іншого процесу завжди існує зацікавленість у максимальному виході продукту. Хімічна рівновага не є станом спокою. При зміні зовнішніх умов рівновага зсувається в той чи інший бік і повертається у початковий стан, якщо зовнішні умови набувають початкових значень (P, T).

Хімічна рівновага дає змогу прогнозувати концентрації реагентів (парціальні тиски) у рівноважній реакційній суміші, а також впливати на них зміною зовнішніх умов і передбачати максимальний вихід потрібного продукту.

Якщо в системі перебігає хімічний процес:



1. Термодинамічна ознака $\Delta G_{x.p.} = 0$;

2. Динамічна ознака рівноваги:

Швидкість простої одностадійної реакції, що відбувається або в газовій фазі, або в розчині прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, узятих у степенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам [1-3].

$$\overset{1}{V} = \overset{1}{K} C_A^a C_B^b, \quad \overset{2}{V} = \overset{2}{K} C_E^e C_F^f \quad \text{чи} \quad \overset{1}{V} = \overset{1}{K} P_A^a P_B^b, \quad \overset{2}{V} = \overset{2}{K} P_E^e P_F^f,$$

де $\overset{1}{K}, \overset{2}{K}$ - коефіцієнти пропорційності, або константи швидкості, відповідно прямого та зворотнього процесів, що не залежать від концентрації (тисків) учасників реакції.

У момент рівноваги при $T = const$:

$$\overset{1}{V} = \overset{2}{V}, \quad \text{тобто} \quad \overset{1}{K} C_A^a C_B^b = \overset{2}{K} C_E^e C_F^f, \quad \text{чи} \quad \overset{1}{K} P_A^a P_B^b = \overset{2}{K} P_E^e P_F^f, \quad \text{звідки}$$

$$\frac{\overset{1}{K}}{\overset{2}{K}} = \frac{C_E^e \cdot C_F^f}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad \text{чи} \quad \frac{\overset{1}{K}}{\overset{2}{K}} = \frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b};$$

$$\text{При } T = const \quad K_C = \frac{C_E^e \cdot C_F^f}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad K_P = \frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (1.1)$$

де C_A, C_B, C_E, C_F - рівноважні концентрації учасників реакції; K_C - константа рівноваги, виражена через рівноважні концентрації учасників реакції; P_A, P_B, P_E, P_F - рівноважні тиски учасників процесу; K_P - константа рівноваги, виражена через рівноважні парціальні тиски учасників реакції.

Ці рівняння є математичним виразом закону діючих мас: відношення добутку рівноважних концентрацій (парціальних тисків) продуктів реакції, узятих у степенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, до аналогічного добутку для вихідних речовин при даній температурі є величина стала.

Константи рівноваги залежать від температури і форми запису рівняння хімічної реакції і не залежать від концентрації реагуючих речовин (парціальних тисків газів).

Одиниці виміру константи рівноваги, що виражається через рівноважні концентрації реагуючих речовин (K_C) - $\left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]^{\Delta n}$, де $\Delta n = (e + f) - (a + b)$ - зміна кількості молів газоподібних речовин.

Залежність константи рівноваги від температури ілюструє рівняння ізохори хімічної реакції у диференційній формі [4]:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (1.2)$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії внаслідок перебігу хімічної реакції (тепловий ефект реакції за умов сталого об'єму).

Інтегрування рівняння (1.2) у невеликому інтервалі температур призводить до виразу [5]:

$$\ln \frac{K_{CT_2}}{K_{CT_1}} = \frac{\Delta U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta U}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (1.3)$$

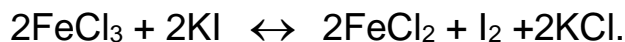
де K_{CT_1} та K_{CT_2} – константи рівноваги відповідно при температурах T_1 та T_2 ; R – універсальна газова стала, яка дорівнює $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.
Визначивши константи рівноваги для двох температур за рівнянням (1.3), можна розрахувати тепловий ефект хімічної реакції, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$:

$$\Delta U = \frac{\ln \frac{K_{CT_2}}{K_{CT_1}} \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot R}{T_2 - T_1}. \quad (1.4)$$

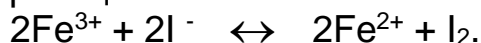
Виконання роботи

Мета роботи: визначити константи рівноваги хімічної реакції при різних температурах та розрахувати тепловий ефект реакції за рівнянням ізохори хімічної реакції.

В цій роботі хімічна рівновага вивчається на прикладі оборотної реакції



Оскільки реакція перебігає у розчині, а реагенти є сильними електролітами, рівняння реакції можна записати в іонному вигляді:



Тоді вираз для константи рівноваги реакції матиме вигляд:

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

Дослід проводиться при чотирьох температурах за вказівкою викладача.

В першу склянку або колбу наливають мірною піпеткою 50 мл 0,03 М розчину KI, у другу – 50 мл FeCl₃ такої самої концентрації. Склянки термостатують протягом 10-15 хвилин при вказаній температурі. Далі розчини зливають і вмикають секундомір (суміш залишається в термостаті).

Через певні проміжки часу (за вказівкою викладача) відбирають піпеткою 10 мл реакційної суміші, виливають у конічну колбу, в якій міститься приблизно 50 мл дистильованої холодної води, та титрують йод 0,01 М розчином тіосульфату натрію за наявності крохмалю до зникнення синього забарвлення. Під час вливання в холодну воду проба розводиться та охолоджується, внаслідок чого реакція майже припиняється, тому часом відбору проби вважається момент, коли її вливають у воду. Якщо проба взята в інший момент, час у таблиці слід змінити. При підвищенні температури рівновага встановлюється швидше і проби потрібно брати частіше. Титрувати потрібно швидко, тому що в розведеній пробі реакція сповільнюється, але не зупиняється повністю.

Проби для аналізу беруть доти, доки об'єм тіосульфату натрію, що витрачається на титрування двох-трьох послідовно взятих проб, не буде практично однаковим (концентрація йоду постійна), тобто реакція досягла стану рівноваги. Експериментальні дані зводять у таблицю 2.1.

Таблиця 1 - Результати титрування.

Час з початку реакції t , хв													
Об'єм Na ₂ S ₂ O ₃ , мл													

За даними таблиці 1 будують графік $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = f(\tau)$ і з його допомогою уточнюють об'єм тіосульфату V_{max} , який відповідає рівноважній концентрації йоду.

Розраховують рівноважні концентрації всіх учасників реакції,

$\frac{\text{моль}}{\text{л}}$:

а) концентрація йоду

$$C_{\text{I}_2} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{V_{\text{max}}}{V_{\text{проби}}} \cdot \frac{1}{2}$$

(згідно з реакцією титрування $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ молярна концентрація йоду удвічі менша за молярність тіосульфату);

б) концентрація іонів Fe^{2+} за рівнянням реакції вдвічі більша за концентрацію йоду:

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 2C_{\text{I}_2};$$

в) концентрація іонів Fe^{3+} дорівнює різниці між початковою концентрацією хлориду заліза (III) та рівноважною концентрацією Fe^{2+} :

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{FeCl}_3} - C_{\text{Fe}^{2+}}.$$

Початкова концентрація хлориду заліза (III) розраховується з концентрації вихідного розчину $C_{\text{FeCl}_3}^0$ та залежить від ступеня його розведення під час змішування з розчином KI:

$$C_{\text{FeCl}_3} = C_{\text{FeCl}_3}^0 \cdot \frac{a}{a+b}$$

(а і b – відповідно об'єми вихідних розчинів хлориду заліза (III) та йодиду калію);

г) концентрація іонів I^-

$$C_{\text{I}^-} = C_{\text{KI}} - 2C_{\text{I}_2} \text{ (дивись рівняння реакції),}$$

де аналогічно попередньому випадку початкова концентрація KI:

$$C_{\text{KI}} = C_{\text{KI}}^0 \cdot \frac{b}{a+b}.$$

За обчисленими рівноважними концентраціями розраховують константу рівноваги реакції.

Аналогічно проводять дослід при іншій температурі (за вказівкою викладача).

За рівнянням ізохори хімічної реакції (1.4), маючи константи рівноваги для двох температур, розраховують наближене значення теплового ефекту хімічної реакції.



Контрольні питання

1. Назвіть ознаки хімічної рівноваги
2. Запишіть умову хімічної рівноваги
3. Яке рівняння дозволяє визначити напрямок протікання процесу? Які критерії напряму процесу?
4. У чому закон діючих мас?
5. Які існують способи вираження константи хімічної?
6. рівноваги для різних систем? Показати зв'язок між ними.
7. параметри та яким чином впливають на зміщення хімічної рівноваги?
8. Чому експеримент потрібно проводити при декількох температур?
9. Як буде впливати температура на константу рівноваги та положення рівноваги хімічного процесу, що досліджувався?
10. Як буде впливати тиск на константу рівноваги та положення рівноваги процесу, що досліджувався?
11. Яка записується вираз для константи рівноваги гетерогенного процесу?
12. Які одиниці виміру має константа рівноваги, що виражається через рівноважні парціальні тиски учасників процесу?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 2. ТИСК НАСИЧЕНОЇ ПАРИ РІДИНИ

Теоретичні відомості:

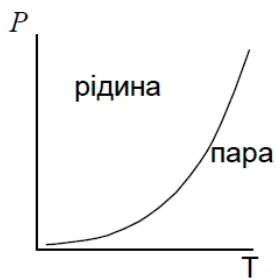


Рис. 1. Залежність тиску насиченої пари рідини від температури.

Насиченою називається пара, яка перебуває у рівновазі з рідиною. Тиск пари зростає при підвищенні температури. Вигляд цієї залежності зображено на рис. 3. Коли тиск насиченої пари досягне величини зовнішнього тиску, рідина закипає. Отже ця крива є також залежністю температури кипіння рідини від зовнішнього тиску.

Залежність тиску насиченої пари рідини від температури описується рівнянням Клаузіуса – Клапейрона [6].:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{RT^2}, \quad (2.1)$$

де $\Delta H_{\text{вип.}}$ – молярна теплота випаровування (кількість теплоти, яка необхідна для переведення 1 моля рідини у пару в умовах рівноваги).

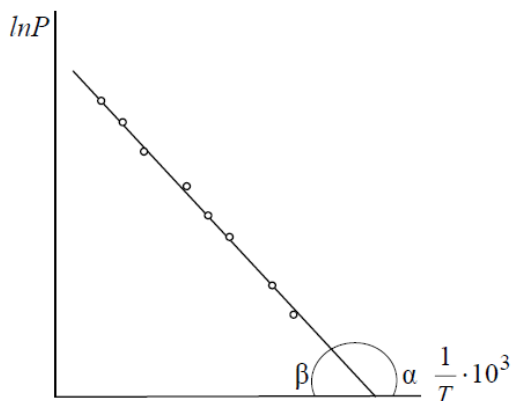


Рис. 2. Залежність логарифма тиску насиченої пари від оберненої температури.

Для невеликого інтервалу температур можна вважати теплоту випаровування сталою, тоді інтегрування рівняння (2.1) призводить до виразу:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (2.2)$$

тобто логарифм тиску насиченої пари є лінійною функцією від $\frac{1}{T}$

(рис. 2) За тангенсом кута нахилу цієї прямої може бути визначена молярна теплота випаровування рідини:

$$\text{tg } \alpha = -\text{tg } \beta = -\frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{R}, \text{ звідки } \Delta H_{\text{вип.}} = R \cdot \text{tg } \beta = 8,31 \cdot \text{tg } \beta, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

За молярною теплотою випаровування можуть бути також розраховані:

а) питома теплота випаровування, $\frac{\text{Дж}}{\text{г}}$:

$$L = \frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{M}, \quad (2.3)$$

де M – молярна маса рідини;

б) константа Трytona (зміна ентропії в процесі випаровування за стандартного тиску, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$):

$$K = \frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{T_{\text{кип.}}}, \quad (2.4)$$

де $T_{\text{кип.}}$ – нормальна температура кипіння рідини при $P = 1$ атм.

Для більшості неасоційованих рідин $K = 85 - 90 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ [7];

в) ебуліоскопічна стала рідини – підвищення температури кипіння 1 – моляльного розчину нелеткої речовини, яка не дисоціює та не асоціює при розчиненні, по відношенню до температури кипіння розчинника, $\frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}$ [8]:

$$E = \frac{RT_{\text{кип.}}^2}{1000 \cdot L}, \quad (2.5)$$

де $T_{\text{кип.}}$ – температура кипіння рідини за стандартного тиску, K .

Виконання роботи

Мета роботи: визначити залежність тиску насиченої пари рідини від температури. Розрахувати молярну теплоту випаровування, питому теплоту випаровування, константу Трytona та ебуліоскопічну сталу досліджуваної рідини.

Прилад для дослідження залежності температури кипіння від зовнішнього тиску зображено на рис. 3. В колбу 1 через патрубок для термометра наливають досліджувану рідину, кладуть декілька шматочків порцеляни і вставляють термометр 2. Колбу розміщують в склянці з водою так, щоб рівень води у склянці був не вищий за рівень рідини у колбі. Підключають колбу до вакуумного насосу і створюють в ній розрідження 200 – 300 мм рт. ст. Перекривають кран на лінії, яка веде до насосу, і відключають насос. Якщо прилад герметичний, стрілка манометра 4 утримується на постійному значенні.

Пускають воду в зворотний холодильник 3, запалюють газовий пальник під склянкою з водою і слідкують за рідиною в колбі. Газовий пальник регулюють так, щоб полум'я було невеликим і нагрівало середню частину склянки з водою.

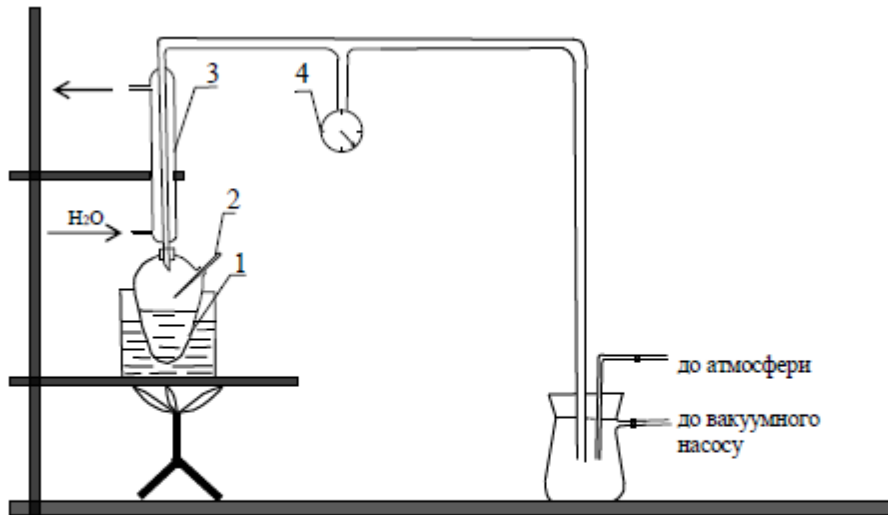


Рис. 3. Схема приладу для вимірювання тиску насиченої пари рідини.
1 – колба; 2 – термометр; 3 – зворотний холодильник; 4 – манометр.

Ознакою того, що рідина в колбі закипіла, є сталість температури. При цьому спостерігається безперервне утворення краплин рідини, що стікають із зворотного холодильника. Після того, як рідина закипіла, записують температуру кипіння і покази манометра. Далі обережно відкривають кран, що з'єднує колбу 1 з атмосферою, і збільшують тиск на 50 – 60 мм рт. ст. Коли рідина закипить знову, записують температуру та покази манометра. Таким чином тиск поступово доводять до атмосферного, зробивши при цьому 10 – 15 вимірювань температури і записуючи показники манометра. Останній вимір виконують при відкритому крані, який з'єднує колбу з атмосферою.

Після закінчення експерименту за барометром визначають тиск в лабораторії $P_{бар.} =$ мм рт. ст.

Тиск P , за якого відбувається кипіння рідини, розраховуються за формулою:

$$P = P_{бар.} \cdot (1 - n), \quad (2.6)$$

де n – показник манометра.

Результати вимірів записують в таблицю 2.

Будують графіки:

$$1) P = f(t); 2) \ln P = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

Визначають $tg\beta$ і розраховують молярну теплоту випаровування, питому теплоту випаровування, сталу Труттона та ебуліоскопічну сталу рідини. Теоретичне значення молярної теплоти випаровування обчислюють наближено за даними довідника, користуючись формулою:

$$\Delta H_{вип.}^0 = \Delta H_{f,298(пара)}^0 - \Delta H_{f,298(рідина)}^0 \quad (2.7)$$

Розраховують відносну похибку.

Таблиця 2 - Експериментальні дані залежності температури кипіння рідини від тиску.

Номер виміру	t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	n	P, мм. рт. ст	lnP
1						
2						
...						
15						

Контрольні питання

1. Яка пара називається насиченою?
2. Яке рівняння можна застосувати до рівноваги рідина -пара?
3. Що називається молярною теплотою випаровування рідини?
4. Як експериментально можна визначити теплоту випаровування рідини?
5. Що являє собою питома теплота випаровування?
6. Ебуліоскопічна стала це?
7. Який фізичний зміст константи Трутона?
8. Як можна практично визначити константу Трутона?
9. Що відбувається з температурою кипіння рідини при зостанні температури?
10. Що називається нормальною температурою кипіння рідини?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 3. ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Теоретичні відомості:

Термічний аналіз ґрунтується на вивченні залежності температур початку та кінця кристалізації системи від її складу. Діаграми, які відображають залежність температур початку та кінця кристалізації від складу, називаються діаграмами плавлення. Мета термічного аналізу полягає у побудові та вивченні таких діаграм.

Для побудови діаграми плавлення вивчають процес кристалізації розплавлених індивідуальних речовин та їх сумішей різного складу. Якщо тверду суміш заданого складу розплавити, а потім охолодити, записуючи при цьому зміну температури з часом, то крива «температура – час» (крива охолодження) буде павною, якщо немає фазових перетворень та пов'язаних з ними теплових ефектів. При зміні фазового стану на кривих з'являються характерні пороги та злами, за якими визначають температуру початку і кінця кристалізації. Вигляд кривих охолодження залежить від типу діаграми.

Для побудови діаграми плавлення на осі ординат відкладають температуру, а на відріжку осі абсцис – склад системи. Правило фаз Гіббса для двокомпонентних систем з конденсованими фазами при сталому тиску матиме вигляд [9].:

$$C = K - \Phi + 1, \quad (3.1)$$

де C – число ступенів свободи (незалежні параметри системи, які можна одночасно змінювати в певних межах при незмінних кількості та природи рівноважних фаз); K - кількість компонентів системи; Φ – число рівноважних фаз.

Розглянемо діаграму плавлення з евтектикою (рис. 4, а).

t_A , t_B – температури плавлення чистих компонентів А та В.

Крива $t_A E t_B$ – лінія ліквідусу, вище за яку система перебуває в рідкому стані. Ця лінія показує зміну складу рідкої фази в процесі кристалізації.

Крива $t_A E$ відповідає складу розплаву В в А. Кожна точка на ній характеризує рівновагу розплаву з кристалами речовини А.

Крива $t_B E$ відповідає складу розплаву А в В. Кожна точка на ній характеризує рівновагу розплаву з кристалами В.

Лінія GF - лінія солідусу, нижче за яку система перебуває у твердому стані. Кожна точка на прямій GF (крім граничних точок G та F) відповідає системі, яка складається з розплаву (точка E) і двох твердих фаз: кристалів А та В.

Лінії ліквідусу $t_A E t_B$ та солідусу GF поділяють діаграму на чотири поля (рис.4, а): I – розплав, одна фаза; II – розплав В в А в рівновазі з кристалами А, дві фази; III – розплав А в В у рівновазі з кристалами В, дві фази; IV – суміш кристалів А та В у рівновазі, дві фази.

Розглянемо процес охолодження розплаву, який відповідає фігуративній точці М (рис. 4, а). Фігуративна точка – це будь-яка точка на діаграмі, яка характеризує температуру та склад системи.

В точці М в рівновазі перебуває одна фаза – розплав. Тому число ступенів свободи $C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$. Це означає, що на даному полі діаграми можна довільно змінювати температуру та склад, не змінюючи число фаз. При зниженні температури в точці M_1 з'являються перші кристали компоненту А. В рівновазі перебувають дві фази - розплав В в А і кристали А. Склад рідкої фази визначається точкою M_1 , яка належить лінії ліквідусу, і відповідно становить 40% В та 60% А. Склад кристалічної фази визначається точкою M_1' і становить 100% А. Число ступенів свободи $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Це означає, що можна довільно змінювати лише температуру, а склад розплаву при кожній температурі буде визначатися точками на кривій t_АЕ.

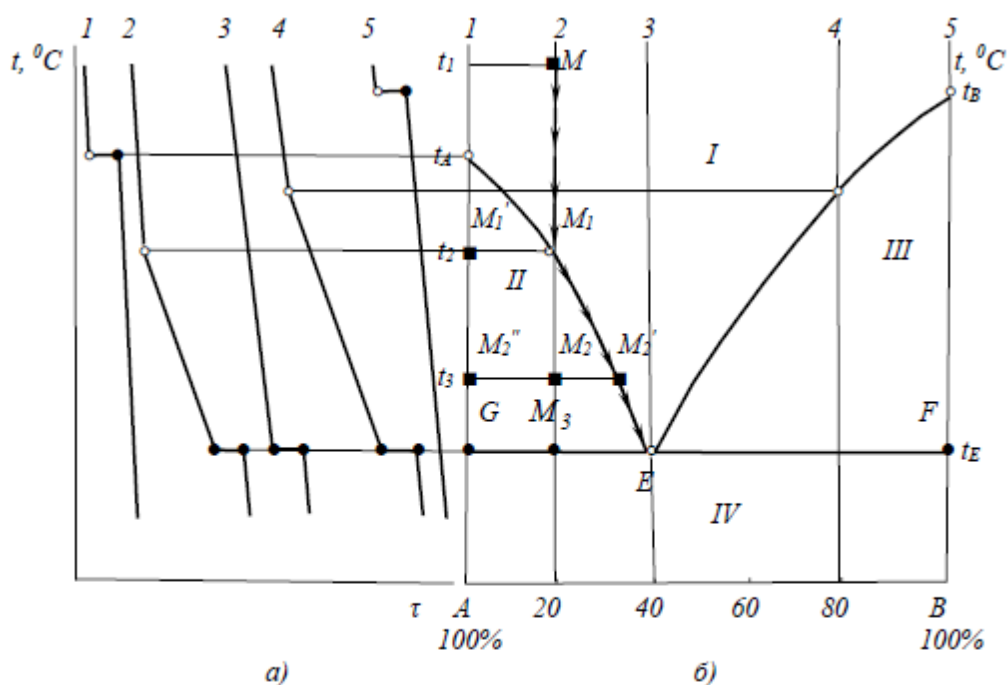



Рис. 4. Системи з евтектикою:
а) криві охолодження; б) діаграма плавлення системи з евтектикою.

При подальшому охолодженні системи продовжується формування кристалів А з розплаву. В результаті розплав збагачується компонентом В. У фігуративній точці M_2 система залишається двофазною з числом ступенів свободи $C = 1$. Для визначення складу розчину проводимо через точку M_2 горизонтальну лінію $M_2'M_2''$, яка називається нодою. Точка M_2' визначає склад рідкої фази, яка містить 50% В та 50% А, а точка M_2'' показує склад кристалічної фази, яка відповідає 100% компоненту А.




При зниженні температури системи до точки M_3 в рівновазі перебуватимуть розплав В в А та кристали А. Склад розплаву визначається точкою M'_3 і відповідає 54% В та 46% А, а склад кристалічної фази визначається точкою M''_3 і становить 100% кристалів А.

В точці M_4 при температурі t_E розплав стає насиченим за обома компонентами, внаслідок чого починається одночасна кристалізація речовин А та В. Склад розплаву при цьому не змінюється, і тому процес перебігає при сталій температурі. Точка Е – точка евтектики (перетин кривих t_{AE} та t_{BE}) - показує температуру та склад розплаву, який одночасно перебуває у рівновазі з кристалами речовин А та В. Розплав, що відповідає точці Е, називається евтектичним розплавом, а температура t_E - евтектичною температурою. Суміш кристалів речовин А та В, які одночасно з'являються при температурі t_E , має назву тверда евтектика. В точці M_4 в рівновазі перебувають три фази: евтектичний розплав, що містить 60% В та 40% А, кристали А – 100% та кристали В – 100%. Число ступенів свободи в точці M_4 : $C = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$. Це означає, що рівновага між трьома зазначеними фазами можлива лише при сталій температурі t_E .

Процес кристалізації системи М повністю закінчується при температурі t_E (фігуративна точка M_4). Після зникнення в системі рідкої фази залишаються тільки дві тверді (кристали А та В, фігуративна точка M_5). Число ступенів свободи стає рівним $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Це означає, що температура може змінюватись довільно, оскільки склад фаз вже не змінюється.

Крива охолодження для чистого компоненту А буде мати вигляд кривої 1 на рис. 4, б. Спочатку температура рівномірно знижується. При температурі t_A починається кристалізація компоненту А, яка супроводжується виділенням теплоти. Зниження температури припиняється (теплота плавлення або кристалізації компенсує відведення теплоти в довкілля), і на кривій охолодження з'являється горизонтальна ділянка (поріг, $C = 0$). Коли зникає остання краплина розплавленого А, температура знов починає рівномірно спадати. Аналогічні криві охолодження мають всі чисті речовини (крива 5).

Розглянемо процес охолодження рідкої суміші, яка містить 40% компоненту В (крива 2). Спочатку температура спадає доволі швидко. До точки «а» відбувається процес охолодження розплаву. При досягненні точки «а» починається кристалізація компоненту А. Як відомо, розчини мають температуру початку кристалізації нижчу, ніж чисті розчинники (чим більша концентрація розчину, тим нижча температура початку його кристалізації). При кристалізації виділяється теплота, тому спадання температури сповільнюється. Кристалізація розчинника відбувається при змінній температурі (ділянка ad), оскільки



під час кристалізації А зростає концентрація В у розчині і, відповідно, знижується його температура кристалізації. При температурі t_E розчин стає насиченим по відношенню до компоненту В (точка d), внаслідок чого починається одночасна кристалізація речовин А та В. Склад розплаву при цьому не змінюється, і тому процес відбувається при сталій температурі. Відрізок dd' відповідає кристалізації евтектики; d'e - охолодження кристалів А та В.

Кристалізація системи евтектичного складу відбувається при сталій температурі t_E (крива 3). Крива охолодження має один поріг і за виглядом схожа на криву охолодження чистої речовини.

Криву охолодження, подібну кривій 2, можна одержати, якщо за розчинник в суміші, що містить 80% В, вважати речовину В (крива охолодження 4). Якщо перенести температури початку та кінця кристалізації на діаграму температура – склад, ми одержимо діаграму плавлення системи, яка утворює евтектику.

Криву t_{AE} можна розглядати як залежність розчинності речовини А в розплаві від температури, а криву t_{BE} – як залежність розчинності В в розплаві від температури. Якщо речовини А та В утворюють при змішуванні ідеальний розчин (розчиняються без теплового ефекту та зміни об'єму), розчинність кожного з них в рідкій фазі пов'язана з температурою рівнянням Шредера [10]:

$$\ln N_i = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл.}}} - \frac{1}{T} \right), \quad (3.2)$$

де N_i – розчинність твердого розчинника у розплаві при певній температурі T , яка виражена у молярних частках; $\Delta H_{\text{пл.}}$ – теплота плавлення розчинника; $T_{\text{пл.}}$ – температура плавлення розчинника.

За рівнянням Шредера можна визначити теплоти плавлення компонентів на основі діаграми плавлення або розрахувати температури початку кристалізації чистих компонентів за їх теплотами плавлення.

Діаграми з евтектикою утворюють речовини, які не розчиняються одна в одній у твердому стані. Якщо речовини А та В хімічно взаємодіють або утворюють тверді розчини, діаграми матимуть інший вигляд. Типи діаграм плавлення надають змогу зробити висновок щодо процесів, які відбуваються в складних системах. Їх дослідження має велике значення для теорії і практики переробки матеріалів.

Виконання роботи

Мета роботи: побудувати діаграму плавлення системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані та взаємною нерозчинністю у твердому стані.

Дослід проводиться з набором сумішей різного складу. Загальна маса суміші в кожній пробірці становить 5 г. В кожен пробірку вставлена

термопара, кінці якої виведені через азбестову пробку. Масова частка бензойної кислоти в кожній суміші зазначена на пробірці.

Для кожної суміші знімають криву охолодження. Для цього пробірку закріплюють у затискачі і нагрівають на газовому пальнику до температури, що трохи перевищує температуру плавлення. Пробірку з розплавом розміщують у широкій пробірці, яку закріплено у штативі і яка є повітряною оболонкою для повільного охолодження. Підключають термопару до електронного термометра і, коли температура почне знижуватись, через кожні 30 с записують показання термометра. Для сумішей запис температур потрібно проводити до 60 °С.

Знявши криві охолодження для всіх розплавів, будують їх на одному графіку, як показано на рис. 4, б. На основі кривих охолодження будують діаграму плавлення і визначають положення евтектики. Дані експерименту зводять у таблицю 3.

Таблиця 3 - Температури початку та кінця кристалізації для сумішей і чистих речовин.

Масовий % бензойної кислоти	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t початку кристалізації, °С											
t кінця кристалізації, °С											

Для запропонованої викладачем суміші розраховують склад пересиченого розплаву з використанням рівняння Шредера.

Контрольні питання

1. Що називається фазою?
2. Що називається компонентом?
3. Сформулюйте правило фаз Гіббса.
4. На яких засадах заснований термічний аналіз?
5. Чи можна передбачити характер кривих охолодження?
6. Чим відрізняються криві охолодження сумішей від кривих охолодження чистих речовин і чим викликані ці відмінності?
7. Які тверді фази можуть утворюватися при кристалізації розплаву?
8. Що таке евтектичний розчин, лінія ліквідусу та лінія солідусу?
9. Від чого залежить тривалість евтектичної зупинки?
10. Запишіть правило фаз Гіббса для досліджуваної системи.
11. Що можна визначити за діаграмою стану системи?
12. Поясніть процеси, що перебігають на окремих ділянках кривих охолодження.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 4. КІНЕТИКА ГОМОГЕННИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Теоретичні відомості:

Під швидкістю гомогенної хімічної реакції при сталому об'ємі системи розуміють зміну концентрації будь-якого з її учасників за одиницю часу. Швидкість реакції за компонентом i у певний момент часу дорівнює [11].:

$$v_i = \pm \frac{dc_i}{d\tau} \quad (4.1)$$

Похідна береться зі знаком “-“, якщо c_i – концентрація вихідної речовини, і зі знаком “+“, якщо c_i – концентрація продукту реакції.

За законом діючих мас швидкість реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагентів з відповідними показниками степеня. Рівняння, що пов'язує швидкість реакції з концентраціями реагентів, називається кінетичним рівнянням реакції.

Якщо реакція



перебігає в одну стадію, тобто є простою (елементарною), то її швидкість виражається рівнянням

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (4.3)$$

в якому показники степенів при концентраціях реагентів дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції (4.2).

Якщо реакція складна, то показники степенів при концентраціях реагентів в рівнянні (4.3) не збігаються зі стехіометричними коефіцієнтами, тобто

$$v = k \cdot c_A^p \cdot c_B^m. \quad (4.4)$$

У кінетичних рівняннях (4.3) та (4.4) k - константа швидкості реакції, яка чисельно дорівнює швидкості реакції при одиничних концентраціях реагентів; a і b (p і m) – порядки реакції за компонентами A і B , відповідно, або частинні порядки.

Порядком реакції n називають суму показників степенів при концентраціях реагентів у кінетичному рівнянні реакції. Для реакції (4.2) порядок становитиме:

$n = a + b$, якщо реакція є одностадійною (елементарною);

$n = p + m$, якщо реакція є складною.

Порядок реакції може бути цілим (1, 2, 3), дробовим та нульовим. Реакції вище третього порядку зустрічаються дуже рідко.

На основі закону діючих мас для реакцій різних порядків можуть бути виведені рівняння для обчислення константи швидкості реакції [12-15].

Для реакції першого порядку $v = -\frac{dc}{d\tau} = kc$, звідки

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (4.5)$$

Для реакції другого порядку $v = -\frac{dc}{d\tau} = kc^2$, звідки

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right). \quad (4.6)$$

Для реакції третього порядку $v = -\frac{dc}{d\tau} = kc^3$, звідки

$$k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right). \quad (4.7)$$

У формулах (4.5 - 4.7) τ – час; c_0 – початкова концентрація вихідної речовини; c – її концентрація в момент часу τ .

Інша форма запису константи швидкості для реакції першого порядку

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}, \quad (4.8)$$

де x – зменшення концентрації вихідної речовини за час τ ; $(c_0 - x)$ – концентрація вихідної речовини в момент часу τ .

Розмірність константи швидкості визначається кінетичним рівнянням реакції або рівняннями (4.5 – 4.7). Розмірність константи швидкості реакції першого порядку - $[\tau^{-1}]$, другого - $[\tau^{-1} \cdot c^{-1}]$, третього - $[\tau^{-1} \cdot c^{-2}]$.

Порядок реакції можна визначити лише експериментально, вивчаючи залежності концентрацій реагентів від часу. За одним із методів (метод підстановки) визначають зміну концентрації речовини через певні проміжки часу і підставляють ці дані в рівняння (4.5 – 4.7). Формула, за якою при розрахунках отримують майже однакові значення константи k , підтверджує порядок досліджуваної реакції.

Внаслідок зростання температури швидкість хімічної реакції збільшується. Для наближеної оцінки впливу температури на швидкість хімічної реакції використовують емпіричне правило Вант-Гоффа, згідно з яким підвищення температури на 10 К призводить до зростання швидкості більшості гомогенних реакцій у 2-4 рази [10].:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \dots 4, \quad (4.9)$$

де γ – температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції; k_T та k_{T+10} – константи швидкості хімічної реакції при температурах T та $T + 10$.

Якщо температура зростає на $10 \cdot n$ Кельвінів, то

$$\frac{k_{T+10n}}{k_T} = \gamma^n, \quad (4.10)$$

де n – будь-яке ціле або дробове число.

Температурний коефіцієнт можна визначити, якщо відомі константи швидкості для двох будь-яких температур:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (4.11)$$

де k_{T_2} та k_{T_1} - константи швидкості реакції при температурах T_2 та T_1 ($T_2 > T_1$).

Використовуючи рівняння (4.10), за відомим температурним коефіцієнтом та константою швидкості при одній температурі можна визначити константу швидкості хімічної реакції при іншій температурі.

Температурний коефіцієнт має сталі значення в невеликому інтервалі температур. З підвищенням температури γ зменшується.

В широкому температурному інтервалі залежність константи швидкості хімічної реакції від температури описується рівнянням Арреніуса [11]:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} - \text{диференціальна форма} \quad (4.12)$$

або

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - \text{інтегральна форма}, \quad (4.13)$$

де E_A – енергія активації реакції, яка дорівнює мінімальній надлишковій енергії, що необхідна для здійснення елементарного акту реакції. E_A майже не залежить від температури і є величиною сталою для даної реакції.

Якщо відомі константи швидкості при двох температурах, то енергію активації можна розрахувати за рівнянням:

$$E_A = \frac{\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \cdot T_2 \cdot T_1 \cdot R}{T_2 - T_1}. \quad (4.14)$$

Для більшості гомогенних реакцій енергія активації складає $50 - 200 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Виконання роботи

Задача 1. Дослідження кінетики реакції розкладу пероксиду водню.

Мета роботи: експериментально визначити порядок реакції розкладу пероксиду водню.

Пероксид водню самочинно розкладається за рівнянням



Кінетику цієї реакції вивчають, вимірюючи через певні проміжки часу від початку реакції об'єм кисню, що виділяється (газометричний метод).

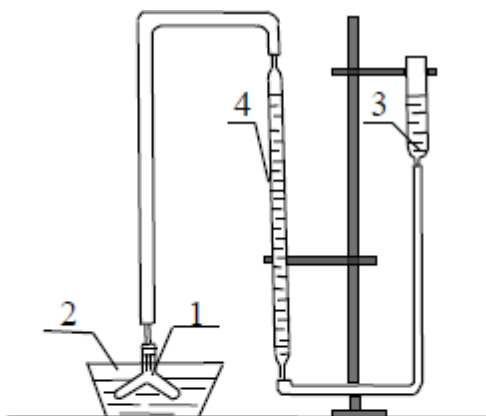


Рис. 5. Схема приладу для вивчення кінетики реакції розкладу пероксиду водню:

- 1- реакційна пробірка;
- 2 - термостат; 3 – зрівняльна лійка; 4 – газова бюретка.

Схему приладу для дослідження кінетики реакції (4.15) зображено на рис. 5. У двоколінну пробірку 1 наливають мірними циліндрами зазначені викладачем об'єми розчинів пероксиду водню та каталізатора KI і занурюють її у термостат 2. Зрівняльну лійку 3 встановлюють так, щоб рівень води у газовій бюретці 4 був на 2 - 3 см вище за умовний «0». Щільно закривають пробірку пробкою, через яку пропущена з'єднана з газовою бюреткою трубка. Нахилиючи пробірку, змішують розчини H_2O_2 та KI так, щоб їх суміш опинилася повністю в одному з колін пробірки. Через деякий час, коли розчин стане

насиченим киснем, що утворюється внаслідок реакції, газ почне інтенсивно виділятися з розчину і рівень води в бюретці знижуватиметься. При проведенні досліду необхідно, щоб рівень води в газовій бюретці 4 та лійці 3 був весь час однаковим. Це забезпечує сталість тиску газу в бюретці впродовж усього досліду. Тому лійку 3 потрібно поступово опускати вниз під час виділення газу. Відлік часу за секундоміром починають у момент, коли рівень води у бюретці 4 досягне «0». При виділенні кожних 3 – 5 cm^3 газу записують час, що минув від початку реакції, та сумарний об'єм кисню, який утворився.

Дослід проводять до припинення виділення газу. Після цього визначають максимальний об'єм кисню V_∞ , що утворився внаслідок реакції (4.15).

Каталізаторами в досліді крім KI можуть бути також хлорид заліза (III) та хлорид міді (II) різних концентрацій.

Будують графік $V = f(\tau)$ (об'єм кисню, що виділився, - час від початку досліду). Враховуючи те, що V_∞ пропорційний початковій концентрації пероксиду водню c_0 (рівняння (1.8)), а V - об'єм кисню, що виділився на даний момент часу, - зменшенню концентрації x , константу швидкості розраховують за рівнянням:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V} \quad (4.16)$$

Розрахунок k достатньо зробити для 5 - 6 точок середньої частини кривої $V = f(\tau)$. Сталість константи швидкості реакції, визначеної за рівнянням (4.16), свідчить про те, що досліджувана реакція має перший порядок. Знаходять середнє значення $k_{\text{сер.}}$. Результати експерименту зводять у таблицю 4.

Роблять висновок стосовно порядку реакції розкладу пероксиду водню, записують кінетичне рівняння реакції.

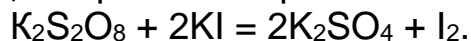
Таблиця 4 - Залежність об'єму кисню, що виділився в результаті реакції, від часу; константи швидкості реакції.

№ виміру	Час з початку реакції, с	Об'єм газу V , мл	$\ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V}$	$k, \text{с}^{-1}$
1				
.				
.				
15				
				$k_{\text{сер.}} =$

Задача 2. Окислення йодиду персульфатом.

Мета роботи: визначити порядок реакції, константу швидкості, енергію активації та температурний коефіцієнт.

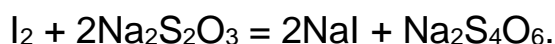
Досліджувана реакція перебігає за рівнянням:



Якщо йодид калію взято у великому надлишку, то його концентрація в ході реакції практично не змінюється, і реакція буде мати порядок, що відповідає частинному порядку за персульфатом калію.

В одну колбу мірною піпеткою наливають 50 см^3 0,04 н розчину персульфату калію, а в другу – 50 см^3 0,4 н розчину йодиду калію. Обидві колби термостатують протягом 10 - 15 хвилин до встановлення температури досліду. Бюретку наповнюють 0,01 н розчином тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Змішують розчини реагентів та вмикають секундомір, залишивши досліджувану систему в термостаті. Колба з реакційною сумішшю повинна бути закритою, тому що йод легко виділяється з розчину. Через певні проміжки часу (за вказівкою викладача) відбирають піпеткою 10 см^3 розчину. Виливають пробу у конічну колбу, яка містить приблизно 100 см^3 холодної води. Внаслідок вливання у воду проба розводиться та охолоджується, реакція при цьому практично припиняється, тому моментом відбору проби слід вважати час виливання її у воду. Йод, що виділився під час реакції, титрують тіосульфатом за наявності крохмалю до зникнення синього забарвлення. При титруванні перебігає реакція:



У формулу (4.5) для обчислення константи швидкості реакції входить концентрація вихідної речовини (персульфату калію), а при титруванні визначають концентрацію продукту реакції (йоду). Кількість йоду, що виділився за певний проміжок часу від початку реакції, дорівнює кількості персульфату, що прореагував за цей час, і відповідає об'єму $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витраченого на титрування проби. Кінцева концентрація йоду пропорційна початковій концентрації $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ і, відповідно, максимальному об'єму $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Тому замість x у формулу (4.8) підставляють об'єм тіосульфату V , який витрачено на титрування проби в певний момент часу, а замість c_0 – максимальний об'єм тіосульфату V_{max} , що відповідає закінченню реакції.

Будують графік $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = f(\tau)$ та розраховують константи швидкості реакції (якщо внаслідок похибок експерименту окремі точки не потрапляють на плавну криву, то ці дані не використовують для розрахунку константи швидкості).

Експериментальні та розрахункові дані записують у таблицю 5.

Роблять висновок стосовно частинного порядку реакції за $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ та записують кінетичне рівняння реакції.

Таблиця 5 - Об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витрачений на титрування проби у певний момент часу при $t = \text{ }^\circ\text{C}$; константи швидкості реакції.

№ титрування	Час від початку реакції, τ , хв	Об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, V , cm^3	$\ln \frac{V_{max}}{V_{max} - V}$	k , хв^{-1}
1				
.				
10				
				$k_{сер.} =$

Для визначення енергії активації реакції та температурного коефіцієнта її швидкості аналогічний дослід проводять при іншій температурі (за вказівкою викладача). Температурний коефіцієнт γ та енергію активації E_A розраховують за середніми значеннями констант швидкості для двох температур, користуючись рівняннями (4.11 та 4.14).

Контрольні питання

1. Що таке каталізатор?
2. Як впливає каталізатор на швидкість хімічної реакції та на константу хімічної рівноваги?
3. Що таке швидкість хімічного процесу?



4. Що таке порядок хімічного процесу? Які значення може набувати порядок хімічної реакції?
5. Як можна визначити порядок хімічного процесу? Які одиниці виміру константи рівноваги?
6. Який фізичний зміст константи рівноваги процесу?
7. Який порядок має реакція каталітичного розкладання пероксиду водню?
8. Наведіть рівняння для розрахунку константи швидкості розкладення пероксиду водню? Поясніть, які величини входять до цього рівняння та як вони визначаються в ході експерименту?
9. Як наближено можна обчислити залежність швидкості хімічного процесу від температури?
10. Що являє собою температурний коефіцієнт?
11. Як можна точно оцінити вплив температури на швидкість хімічного процесу?
12. Який фізичний зміст енергії активації?
13. Які значення має енергія активації для гомогенних процесів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 5. КІНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

Теоретичні відомості:

Реакції, в яких речовини, що реагують, знаходяться в різних фазах, називаються гетерогенними. До них відноситься більшість металургійних процесів: випал концентратів, вилюговування недогарків, окислення та відновлення твердих і рідких металів газами або вуглецем і т. д. Гетерогенні процеси завжди протікають на межі розділу фаз. Будь-який гетерогенний процес є багатостадійним і складається, принаймні,

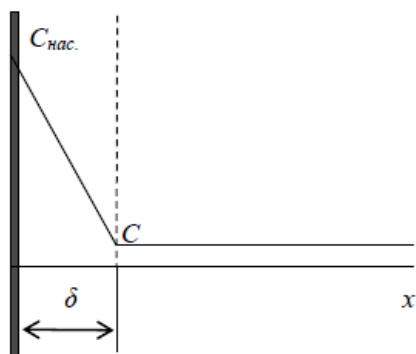


Рис. 6. Розподіл концентрації при розчиненні твердої речовини за умов стаціонарної дифузії:

x – відстань від поверхні;
 δ – товщина дифузійного шару; $c_{нас.}$ – концентрація розчиненої речовини біля поверхні;
 c – концентрація розчиненої речовини в об'ємі рідкої фази.

з трьох стадій, що послідовно протікають. Перша стадія – це підведення реагуючих речовин до реакційної поверхні; друга стадія – хімічна реакція на цій поверхні та третя стадія – це відведення продуктів реакції від реакційної поверхні. Перенесення речовини, що здійснюється на першій та третій стадіях називається масопередачею. Якщо середовище нерухоме, то перенесення речовини здійснюється молекулярною дифузією. У реальних процесах перенесення речовини часто здійснюється за рахунок перемішування середовища загалом і контролюються дифузією.

Дифузія – це процес самочинного вирівнювання концентрацій. За першим законом Фіка [10, 11].:

$$dn = -D \cdot S \frac{dc}{dx} \cdot dt, \quad (5.1)$$

де dn – кількість молів перенесеної дифузією речовини через переріз S за час dt при градієнті концентрації $\frac{dc}{dx}$; D - коефіцієнт дифузії, який чисельно дорівнює кількості речовини, що дифундує за одиницю часу через одиницю перерізу при градієнті концентрації, рівному одиниці. Коефіцієнт дифузії має розмірність $\frac{cm^2}{s}, \frac{m^2}{s}$. У напрямку дифузії $\frac{dc}{dx} < 0$, тому в рівнянні (5.1) стоїть знак мінус.

Розглянемо процес розчинення твердої речовини у розчині з концентрацією c . Його швидкість можна виразити збільшенням концентрації розчиненої речовини за одиницю часу [15]:

$$v = \frac{dc}{d\tau} = \frac{dn}{Vd\tau}, \quad (5.2)$$

де V – об'єм розчину.

Якщо процес лімітується дифузією, то безпосередньо біля поверхні твердої речовини розчин буде практично насиченим (рис. 6).

Дифузія відбуватиметься в нерухомому, так званому дифузійному шарі, який розташований поблизу поверхні. Якщо товщина дифузійного шару становить δ , то градієнт концентрації дорівнює [15].:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c_{\text{нас.}}}{\delta} = -\frac{c_{\text{нас.}} - c}{\delta} \quad (5.3)$$

і згідно з (5.1):

$$dn = D \cdot S \frac{c_{\text{нас.}} - c}{\delta} \cdot d\tau. \quad (5.4)$$

Тоді швидкість процесу розчинення буде виражатися рівнянням:

$$v_{\text{розч.}} = \frac{dc}{d\tau} = \frac{dn}{Vd\tau} = \frac{DS}{V\delta} (c_{\text{нас.}} - c) = k(c_{\text{нас.}} - c), \quad (5.5)$$

де $k = \frac{DS}{V\delta}$ - константа швидкості процесу розчинення твердої

речовини. З рівняння (5.5) випливає, що процес розчинення в умовах стаціонарної дифузії має перший порядок.

Якщо рівняння (5.5) проінтегрувати, розділивши змінні, то отримуємо формулу для розрахунку константи швидкості процесу розчинення:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{\text{нас.}}}{c_{\text{нас.}} - c}. \quad (5.6)$$

Виконання роботи

Мета роботи: дослідити кінетику гетерогенного процесу розчинення твердої бензойної кислоти у воді та визначити його порядок.

На столик магнітної мішалки ставлять стакан ємністю 500 мл, наливають в нього мірним циліндром 400 мл дистильованої води і кладуть якір магнітної мішалки. Включають мішалку і встановлюють таку швидкість обертання якоря, при якій вода добре перемішується.

Скляну паличку з наплавленим циліндром бензойної кислоти закріплюють у штативі над поверхнею води по центру стакану. Далі одночасно з включенням секундоміра занурюють циліндр у воду. Через 5, 10, 15, 20, 25 хвилин від початку досліду (не припиняючи перемішування) обережно відбирають зі стакану піпеткою 10 мл розчину і титрують його 0,01 н розчином лугу з індикатором фенолфталеїном до появи рожевого забарвлення. Дані експерименту зводять у таблицю 6.

Для розрахунків необхідно знати концентрацію насиченого розчину кислоти або V_{max} - об'єм лугу (мл), який витрачається на

титрування насиченого розчину. Для цього відбирають 10 мл насиченого розчину бензойної кислоти і титрують розчином лугу за наявності індикатора. Титрування проводять двічі або тричі. Записують результати титрування насиченого розчину:

$$V'_{\max} = \quad \text{мл}$$

$$V''_{\max} = \quad \text{мл}$$

$$\overline{\text{середнє } V_{\max}} = \quad \text{мл}$$

Константу швидкості розраховують за формулою:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_{\max}}{V_{\max} - V},$$

де V – об'єм лугу (мл), який пішов на титрування проби в певний проміжок часу.

Експериментальні та розраховані дані заносять у таблицю 6.


Таблиця 6 - Залежність об'єму лугу, витраченого на титрування розчину бензойної кислоти, від часу; константи швидкості процесу.

Час з початку дослідів τ , хв	Об'єм лугу V , мл	$\ln \frac{V_{\max}}{V_{\max} - V}$	k , хв ⁻¹
5			
10			
15			
20			
25			
			$k_{\text{сер.}} =$

Будують графік залежності $V = f(\tau)$. За даними таблиці 6 роблять висновок щодо порядку досліджуваного процесу, записують його кінетичне рівняння.

Контрольні питання

1. Які процеси називаються гетерогенними та в чому їх особливість?
2. З яких стадій складається гетерогенний процес?
3. Навести фактори, які впливають на гетерогенний процес і є незначними для перебігу гомогенних хімічних процесів.
4. В яких межах лежить температурний коефіцієнт і енергія активації для гетерогенних процесів?
5. Що таке дифузія?
6. Сформулюйте перший закон Фіка.



7. Який порядок хімічного процесу розчинення твердої речовини у рідині?

8. Як можна визначити лімітуючу стадію гетерогенного процесу?

Критерії оцінювання лабораторних робіт

Максимальна кількість балів, яку можна отримати за лабораторну роботу становить – 5.

3 бали за опанування теоретичної частини роботи та 2 бали за оформлення експериментальних даних, а саме проведення математичних розрахунків, побудова графіків, виконання відповідних висновків.

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Самойленко С. О., Отрошко Н. О., Аксьонова О. Ф., Добровольська В. О. Фізична хімія. Київ : Світ книг, 2020. 340 с.
2. Брускова Д.-М. Я., Кущевська Н. Ф., Малишев В. В. Фізична та колоїдна хімія. Київ : Університет «Україна», 2020. 530 с.
3. Крячко Г. Ю. Конспект лекцій з дисципліни «Теоретичні основи процесів (за фахом)». Розділ 1 «Теоретичні основи металургійних процесів». Кам'янське : ДДТУ, 2019. 68 с.
4. Atkins P. Physical Chemistry. New Yourk : W. H. Freeman and Company, 2019. 1085 p.
5. Каменська Т. А., Рудницька Г. А., Пономарьов М. Є. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 257 с.
6. Чумак В. Л., Іванов С. В. Фізична хімія. Київ : Книжкове видавництво НАУ, 2007. 645 с.
7. Основи колоїдної хімії: фізико – хімія поверхневих явищ і дисперсних систем: підручник / М. О. Мчедлов – Петросян та ін. Харків : ХНУ ім. В. Н. Карабіна, 2004. 300 с.
8. Ковальчук Є. П., Решетняк О. В. Фізична хімія : підручник. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. 800 с.
9. Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія : підручник для студ. вищ. навч. заклад. Вид. 3-тє. Вінниця : Нова Книга, 2014. 496 с.
10. Яцков М. В., Буденкова Н. М., Мисіна О. І. Фізична та колоїдна хімія : навч. посібник. Рівне : НУВГП, 2016. 164с.
11. Фізична та колоїдна хімія : підручник / О. Д. Мельник та ін. Івано-Франківськ : ІФНТУНГ Факел, 2007. 174 с.
12. Костришцький А. І., Калінков О. Ю., Тіщенко В. М., Берегова О. М. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Дніпропетровськ : ЦУЛ, 2008. 496 с.
13. Слободянюк Р. Є. Фізична і колоїдна хімія : навчальний посібник. Львів : Компакт –ЛВ, 2007. 336 с.
14. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач : навч. посібник для студ. вищ. фармац. закладів освіти / В. І. Кабачний та ін. ; за ред. В. І. Кабачного. Харків : Вид-во НФАУ : Золоті сторінки, 2001. 208 с.
15. Єфімова В. Г., Скоробагатько Ю. П., Смірнов О. М., Семенко А. Ю., Горюк М. С., Карпухін Є. В. Теоретичне дослідження фізико-хімічних та кінетичних аспектів процесу фільтрації розплавів алюмінію з використанням керамічних фільтрів. *Метал та литво України*. 2023. № 3. DOI: <https://doi.org/10.15407/steelcast2023.03.056>.