

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет водного господарства та  
природокористування  
Кафедра водопостачання, водовідведення та бурової справи

**03-06-102**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**

до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни  
«Якісні показники природних та стічних вод»  
(розділ «Природні води»)  
для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня  
за освітньо-професійною програмою  
«Водопостачання та водовідведення»  
спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія»  
денної форми навчання

Рекомендовано науково-  
методичною радою  
з якості ННІ БА  
Протокол № 4 від 31.03.2020 р.

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни «Якісні показники природних та стічних вод» (розділ «Природні води») для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня за освітньо-професійною програмою «Водопостачання та водовідведення» спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» денної форми навчання [Електронне видання] / Квартенко О. М., Романенко Т. В. – Рівне : НУВГП, 2020. – 30 с.

Укладачі: Квартенко О. М., д-р.техн.наук, доцент, доцент кафедри водопостачання, водовідведення та бурової справи; Романенко Т. В., завідувач гідрохімічної лабораторії.

Відповідальний за випуск: Мартинов С. Ю., д-р.техн.наук, професор, завідувач кафедри водопостачання, водовідведення та бурової справи.

Керівник групи забезпечення спеціальності: Бабич Є. М., д-р.техн.наук, професор.

© Квартенко О. М.,  
Романенко Т. В., 2020  
© НУВГП, 2020

## ЗМІСТ

Вступ	4
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1. <b>Визначення коефіцієнту розподілу при взаємній розчинності рідин</b>	4
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2. <b>Визначення активної реакції, загальної жорсткості та лужності води</b>	9
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3. <b>Визначення перманганатної окисності природних вод</b>	17
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4. <b>Вимірювання швидкості хімічних реакцій в природних та стічних водах</b>	19
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5. <b>Дослідження хімічної рівноваги реакцій та розрахунок константи рівноваги хімічних реакцій в природних та стічних водах</b>	26
Рекомендована література	30

## ВСТУП

Дисципліна «Якісні показники природних і стічних вод» знайомить студентів із властивостями природних, оборотних та стічних вод, як складних багатокомпонентних систем, які використовуються в різних галузях народного господарства. Предметом вивчення дисципліни є основи хімії водних розчинів та природних і стічних вод, якісні показники природних і стічних вод, фізико-хімічні основи процесів очищення води й водопідготовки, санітарна та водна мікробіологія.

Розуміння суті фізико-хімічних процесів, які відбуваються у природному середовищі, а також на спорудах очищення природних вод, необхідні для подальшого вивчення дисциплін, які складають основу знань спеціалізації «Водопостачання та водовідведення спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія».

Основною метою даних методичних вказівок є ознайомлення студентів з основними якісними показниками природних вод, які обумовлюють вибір методу їх очищення, досягнення свідомого засвоєння фізико-хімічної сутності процесів, які відбуваються на спорудах очищення і підготовки, розвитку в студентів навичок роботи в лабораторії і постановки хімічного експерименту.

### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

#### Визначення коефіцієнту розподілу при взаємній розчинності рідин

**Мета роботи:** визначити коефіцієнт розподілу оцтової кислоти між водою та органічним розчинником – бензолом.

**Прилади і матеріали:** колби місткістю 250 см<sup>3</sup>; бюретки для титрування – 2 шт.; піпетки місткістю 10 см<sup>3</sup> – 2шт.; циліндри місткістю 100 см<sup>3</sup> -3 шт.; концентрований розчин оцтової кислоти; 0,5 н. розчин лугу; 0,03 н розчин лугу; 0,02 н. розчин HCl.

**Загальні відомості.** В системі, яка складається з двох незмішуваних розчинників, розчинена речовина певним шляхом розподіляється між ними. В системі з двох розчинників вони завжди, хоча б в невеликому степені, взаємно розчиняються один в одному.

Якщо розчинники повністю не розчинні один в одному, то хімічний потенціал одного розчинника в іншому знаходиться згідно рівняння:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln a; \quad d\mu_1 = RT d \ln a_1, \quad (1)$$

де  $\mu_1$  - хімічний потенціал чистого розчинника;  $\mu_1^\circ$  - стандартний хімічний потенціал;

якщо  $a$  - активність дорівнює  $-\infty$  то рівновага між ними не може відбуватися.

Рівновага розчиненої речовини між двома незмішувальними розчинниками характеризується рівністю його хімічних потенціалів обох фаз, якщо виразити потенціали розчиняємої речовини в обох розрахунках через активності  $a$  то рівняння має вигляд:

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2 ; d \mu_2 = RT \ln a , \quad (2)$$

отримаємо:

$$\mu_2^{\circ(1)} + RT \ln a_2^{(1)} = \mu_2^{\circ(2)} + RT \ln a_2^{(2)} , \quad (3)$$

де  $a_2^{(1)}$  та  $a_2^{(2)}$  - активність розчинених компонентів в двох незмішуваних розчинниках;  $\mu_2^{\circ(1)}$  та  $\mu_2^{\circ(2)}$  - стандартні хімічні потенціали розчиненої речовини в 1-му та 2- му розчинниках, вони залежать від температури, природи розчиненої речовини та розчинника.

Після деяких перетворень рівняння отримаємо:

$$K = \frac{a_2^{(2)}}{a_1^{(1)}} , \quad (4)$$

$$\ln K = \frac{1}{RT} (\mu_2^{0(1)} - \mu_2^{0(2)}) \quad (5)$$

Із виразу (4) виходить, що відношення активностей розчиненої речовини при рівноважному розподілі її між двома незмішуваними розчинниками при даній температурі є величиною сталою.

**Це співвідношення називається коефіцієнтом розподілу.** З рівняння (5) виходить, що коефіцієнт розподілу не залежить від активностей розчиненої речовини в обох розчинниках, але залежить від температури, від природи розчиненої речовини і природи розчинника. Якщо виразити активність розчиненої речовини в обох розчинниках через концентрації та коефіцієнт активності то отримаємо співвідношення:

$$K = \frac{f_2^{(2)} * C_2^{(2)}}{f_2^{(1)} * C_2^{(1)}} , \quad (6)$$

звідси:

$$K^1 = \frac{C_2^{(2)}}{C_2^{(1)}} , \quad (7)$$

$$K^1 = K \frac{f_2^{(1)}}{f_2^{(2)}} , \quad (8)$$

де  $f_2^{(1)}$  та  $f_2^{(2)}$  - коефіцієнти активності розчиної речовини в 1-му та 2-му розчинниках ;  $C_2^{(1)}$  та  $C_2^{(2)}$  - концентрації розчиної речовини в 1-му

та 2-му розчинниках відповідно;  $K^1$  - формальний коефіцієнт розподілу, який залежить від концентрації розчиненої речовини в обох розчинниках.

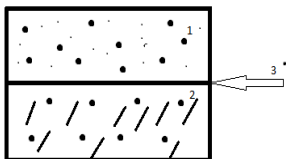


Рис. 1. До закону розподілу Нернста - Шилова

**Закон розподілу Нернста - Шилова** можна сформулювати наступним чином: відношення концентрації третього компонента в обох фазах (розчинниках) при фіксованій температурі є величиною сталою, яка не залежить від концентрації третього компонента. При розведенні розчину коефіцієнти активностей наближаються до одиниці, а їх співвідношення стає приблизно сталим. Тому в розведених розчинах формальний коефіцієнт розподілу практично не залежить від концентрації. Значення  $K$  та  $K^1$  для таких розчинів практично однакові. Рівняння (7) доволі добре справдовується в тих випадках, коли розмір молекул розподіляемого компонента однаковий в обох фазах, тобто немає ні дисоціації, ні асоціації частинок.

На розподіленні речовини між двома незмішувальними розчинниками заснован метод екстракції.

**Екстракцією називається** вилучення розчиненої речовини з розчину за допомогою іншого розчинника (екстрагента), який практично не змішується з першим, але розчинена речовина в екстрагенті розчинюється краще.

Розглянемо кількісні його критерії.

Розрахуємо масу  $m_n$  речовини, яка залишається в розчині (1) після  $n$  екстракцій однаковими об'ємами екстрагента (Рис. 1). Початкова маса компонента (2) у вихідному розчині (1) становить  $m_0$  і після першої екстракції залишилось  $m_1$  і тоді при встановленні рівноваги між розчинниками для константи розподілу (7) отримуємо:

$$K = \frac{c_2^{(2)}}{c_1^{(1)}} = \frac{m_0 - m}{m_1} \cdot \frac{V_1}{V_2}, \quad (9)$$

$$m_1 = m_0 \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2}, \quad (10)$$

де  $V_1$  – об'єм екстрагованого розчину;  $V_2$  – об'єм екстрагента. Після другої екстракції:

$$K = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot \frac{V_1}{V_2}, \quad (11)$$

$$m_2 = m_1 \cdot \frac{V_1}{V_1 - K \cdot V_2} = m_0 \left( \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^2, \quad (12)$$

де  $m_2$ - маса речовиними, яка залишалась в розчині ( $I$ ) після другої екстракції. Після  $n$  екстракцій в першому розчині залишається речовиними:

$$m_n = m_0 \left( \frac{V_1}{V_1 + K V_2} \right)^n \quad (13)$$

З рівняння (13) маємо, що ступінь виділення компонента з розчину визначається обемами екстрагента ( $V_2$ ) та рідини ( $V_1$ ), що екстрагується. Але у значно більшій мірі на ступінь екстракції має вплив кількість екстракцій.

### Хід роботи

Приготувати 4 розчини оцтової кислоти у воді приблизно таких концентрацій: 1,2; 0,9; 0,6; 0,3 моль/дм<sup>3</sup>. Циліндром відібрати 20 см<sup>3</sup> кожного розчину та помістити в окрему колбу з пробкою місткістю 200 - 250 см<sup>3</sup>, туди додати 20 см<sup>3</sup> бензолу (толуолу). Колби поставити на апарат для струшування та перемішування протягом 10 хв., після чого вміст колби перелити у мірний циліндр місткістю 50 см<sup>3</sup> і витримати 5-10 хв. для розділення шарів. Після цього піпетками відібрати по 10 мл проби з верхнього бензольного та нижнього водного шарів в окремі колби місткістю 250 см<sup>3</sup>. При цьому треба стежити, щоб не попали краплі іншого шару. Для кожного шару треба брати окрему піпетку.

Проби з органічного шару повинні відбиратися за допомогою гумової груші (Ротом засмокувати не дозволяється!).

Пробу з водного шару титрувати 0,5 Н. розчином лугу у присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення.

Пробу з органічного шару помістити у колбу з пробкою, туди додати 10 см<sup>3</sup> 0,03 Н. розчину лугу та декілька крапель фенолфталеїну. Суміш енергійно струшувати протягом 1-2 хв., при цьому вона повинна набути рожевого забарвлення (надлишок лугу). Надлишок лугу відтитрувати 0,02 Н. розчином НСІ до зникнення забарвлення. Попередньо треба визначити яка кількість 0,02 Н. соляної кислоти іде на титрування 10 см<sup>3</sup> 0,03 Н. лугу. Для цього в колбу для титрування місткістю 250 см<sup>3</sup> наливають 10 мл 0,03 Н. лугу, додають 3-4 краплі фенолфталеїну і титрують 0,02 Н. розчином НСІ до зникнення рожевого забарвлення.

Нормальна концентрація кислоти (СН<sub>3</sub>СООН) у водному шарі розраховується за формулою:

$$C_n^* = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{H NaOH}}{V_1}, \quad (14)$$

$V_{NaOH}$  - об'єм 0,5 Н. лугу, який був використаний на титрування водного шару, см<sup>3</sup>;  $C_{H NaOH}$  - нормальна концентрація лугу (0,5 Н.);

$V_1$  - об'єм водного розчину оцтової кислоти (10 см<sup>3</sup>).

Нормальність кислоти в органічному шарі розраховується за формулою:

$$C_n^{**} = \frac{(V_K - V_C) \cdot C_{HCL}}{V_2}, \quad (15)$$

де  $V_C$  - об'єм соляної кислоти, який був використаний на титрування 10 см<sup>3</sup> проби з органічного шару, см<sup>3</sup>;  $C_{HCL}$  - нормальна концентрація соляної кислоти (0,02 Н.);  $V_K$  - об'єм соляної кислоти, який був використаний на нейтралізацію 10 см<sup>3</sup> 0,03 Н. лугу, см<sup>3</sup>;  $V_2$  - об'єм органічного розчину оцтової кислоти (10 см<sup>3</sup>). Концентрація розподілу визначається за формулою:

$$K = \frac{C_H^{\bullet}}{C_H^{**}}. \quad (16)$$

Таблиця 1

**Результати експериментальних досліджень**

Розчин	$V_{NaOH}$ , см <sup>3</sup>	$C_H^{\bullet}$ , Н	$V_C$ , см <sup>3</sup>	$C_H^{**}$ , Н	Коефіцієнт розподілу, К
1					
2					

Контрольні запитання.

1. Як характеризується рівновага розчиненої речовини між двома незмішувальними розчинниками?
2. Від чого залежать стандартні хімічні потенціали розчиненої речовини в 1-му та 2- му розчинниках?
3. Від чого залежить величина коефіцієнту розподілу?
4. Сформулювати закон розподілу Нернста – Шилова.
5. Як впливає розведення розчинів на співвідношення коефіцієнтів активностей.
6. Як залежить коефіцієнт розподілу в розведених розчинах від концентрацій складових компонентів?
7. На основі проходження яких процесів засновано метод екстракції?



## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

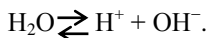
### Визначення активної реакції, загальної жорсткості та лужності води

**Мета роботи:** ознайомитись з методиками визначення активної реакції, карбонатної, загальної жорсткості та лужності води. Визначити величини рН, карбонатної, загальної жорсткості та лужності в пробах питної води.

**Матеріальне забезпечення:** лабораторний рН-метр, колби конічні місткістю 250 см<sup>3</sup>; піпетки різної місткості; бюретки місткістю 25 см<sup>3</sup>, штатив для бюретонок. *Реактиви:* 0,1 н розчин соляної кислоти, 0,5% розчин фенолфталеїну, 0,05% розчин метилового оранжевого, 0,1 н розчин трилону Б, аміачний буферний розчин (рН = 10), індикатор еріохром чорний Т, розчин сульфїду натрію, розчин солянокислого гідроксиламіну, 0,1 н розчин сірчаноокислого магнію.

#### 2.1. Визначення активної реакції

**Загальні відомості.** *Активну реакцію води* визначає її кислотність або лужність. Вода, як і кислоти, солі та луги, частково дисоціює на іони:



Ступінь дисоціації води дуже незначна: з 55,56 молів води, які містяться у 1 дм<sup>3</sup>, дисоціює лише 10<sup>-7</sup> молей. У хімічно чистій воді концентрація іонів водню дорівнює концентрації гідроксид-іона:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

При 22°C добуток концентрації цих іонів:

$$k_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}. \quad (17)$$

Цей добуток, який має назву йонного добутку води, зберігає постійне значення і в присутності речовин, які утворюють під час дисоціації йони водню та гідроксид-іони:  $k_w = \text{const}$ . Це означає, що досить визначити концентрацію одного з іонів (H<sup>+</sup> або OH<sup>-</sup>), щоб вирахувати кількість іншого. На практиці знаходять концентрацію йонів водню і позначають її з допомогою *водневого показника рН*, який являє собою від'ємний десятковий логарифм концентрації йонів водню:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]. \quad (18)$$

Величина рН характеризує стан водного середовища:

в нейтральному середовищі  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>, тож рН = 7;  
якщо  $[H^+] > [OH^-]$ , рН < 7 – середовище кисле;  
якщо  $[H^+] < [OH^-]$ , 7 < рН < 14 – середовище лужне.

Активна реакція води – один із найважливіших показників її якості, що визначає характер протікання хімічних і біохімічних процесів у природних водах та очисних спорудах. Від рН залежить розвиток та життєдіяльність водних організмів, форма існування у воді цілого ряду хімічних сполук, корозійна активність води відносно металів та бетону тощо. Водневий показник важливий при проведенні ряду процесів її обробки, наприклад, при коагулюванні, реагентному пом'якшенні, знезалізенні, виділенні сполук кремнію, марганцю тощо, при виконанні деяких видів хімічного аналізу.

Значення рН річкової води коливається в межах 6,5...8,5, болотної води – 5,5...6,0, океанської – 7,0...8,3. Величина рН води залежить від сезону: взимку для більшості річкових вод спадає (6,8...7,4), влітку піднімається (7,4...8,2). ДержСанПіН України регламентує рН у межах 6,5...8,5.

Для визначення рН існує два головних методи: *колориметричний та електрометричний*.

**Колориметричний** метод ґрунтується на використанні спеціальних одно- або двокольорових індикаторів, при додаванні яких до розчину останній набуває забарвлення. Ці індикатори (найчастіше – метанітрофеноли) являють собою слабкі кислоти, які забарвлені в дисоційованому стані, а в недисоційованому безбарвні. При цьому інтенсивність забарвлення пропорційна ступеню дисоціації індикатора, який залежить від рН розчину.

Точність колориметричних методів обмежена і ними користуються в разі відсутності можливості використання приладів (в польових умовах).

При визначенні користуються набором ампул-еталонів з відомими значеннями рН розчинів, в які введений відповідний індикатор. Визначення виконують підбором ампули-еталона з відомим рН, колір якого збігається з кольором досліджуваної проби води. Визначення кольорів проводять у компараторі.

**Електрометричний** метод визначення рН ґрунтується на вимірюванні електро-рушійної сили (ЕРС) електрохімічного ланцюжка, складеного з проби води, скляного електрода і електрода порівняння. Цим методом досягається стандартне відхилення при визначенні  $\Delta pH = 0,05$  чи менше (ISO 10523).

Під час електрометричного визначення рН використовують лабораторний рН-метр зі скляним електродом вимірювання та хлорсрібним електродом порівняння. При зануренні скляного електрода у розчин між поверхнями кульки скляного електрода і розчину виникає

обмін іонами, внаслідок якого іони літію в зовнішніх шарах скла заміщуються іонами водню, скляний електрод стає водневим. Між поверхнею скла і аналізованим розчином виникає різниця потенціалів (ЕРС), пропорційна рН розчину.

## Хід роботи

### Визначення рН розчину електрометричним методом

Вимірювання рН води необхідно проводити як найскоріше після відбору проби, оскільки рН швидко змінюється через протікання різних хімічних, фізичних і біохімічних процесів у пробі. Для вимірів застосовують лабораторний рН-метр. Перед визначенням електроди ретельно промивають дистильованою водою та просушують паперовим фільтром.

Визначають температуру за показаннями термометра рН-метра і ручкою “Температура розчину” виставляють її значення. Опускають електроди в склянку з досліджуваною водою, натискають кнопку діапазону вимірювання “1 – 14” та за нижньою шкалою приладу визначають рН в першому наближенні (грубо). Натискають кнопку відповідного діапазону рН та знаходять його значення за однією з верхніх шкал з точністю до 0,05. Після закінчення визначення рН електроди занурюють в склянку з дистильованою водою.

### 2.2. Визначення загальної жорсткості та лужності води

**Загальні відомості.** *Жорсткість* природної води зумовлена наявністю в ній іонів кальцію та магнію. В природних умовах солі надходять у воду внаслідок взаємодії розчиненого у ній діоксиду вуглецю  $\text{CO}_2$  з карбонатними мінералами (доломітами, вапняками) і хімічного вивітрювання та розчинення гірських порід. Джерелом кальцію та магнію є також стічні води силікатної, металургійної та хімічної промисловості, поверхневий стік із сільськогосподарських угідь, які оброблялись мінеральними добривами, що містять кальцій.

Жорсткість – один з найважливіших її показників. Використання жорсткої води може сприяти протіканню небажаних процесів, які пов’язані з утворенням на поверхні споруд і технологічної апаратури парових котлів, систем водяного охолодження, трубопроводів щільних осадів, які зменшують теплообмін, забивають трубопроводи. Наявність осадів, перегрів систем, тріщини – все це може призвести до корозії металів інженерних споруд. Тому одним з найважливіших етапів водопідготовки є пом’якшення води, тобто видалення із неї тих продуктів, які обумовлюють жорсткість. Для пом’якшення води використовують різні методи, основними з яких є термічний, реагентний і йонообмінний.

**Термічне пом'якшення** засновано на нагріванні води, її дистиляції або виморожування.

**Реагентне пом'якшення** води об'єднує методи, суть яких полягає в зв'язуванні іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  реагентами в нерозчинні речовини, що легко видаляються з води.

**Іонний обмін** заснований на фільтруванні води крізь спеціальні матеріали (іоніти), які обмінюють іони  $\text{Na}^+$  і  $\text{H}^+$ , що входять до їх складу, на іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , які містяться у воді.

Розрізняють карбонатну  $\mathcal{J}_k$ , некарбонатну  $\mathcal{J}_{нк}$ , кальцієву  $\mathcal{J}_{Ca}$ , магнієву  $\mathcal{J}_{Mg}$  та загальну жорсткість  $\mathcal{J}_{заг}$ .

**Карбонатна жорсткість** (тимчасова) зумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів кальцію та магнію  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  і  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , а **некарбонатна** – кальцієвих та магнієвих солей сильних кислот ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  та ін.). Наявність солей кальцію зумовлює **кальцієву жорсткість**, а наявність солей магнію – **магнієву**.

**Загальна жорсткість** – це сума кальцієвої і магнієвої жорсткості:

$$\mathcal{J}_{заг} = \mathcal{J}_{Ca} + \mathcal{J}_{Mg}, \quad (19)$$

або карбонатної і не карбонатної:

$$\mathcal{J}_{заг} = \mathcal{J}_k + \mathcal{J}_{нк} \quad (20)$$

Одиниця виміру жорсткості води – ммоль/дм<sup>3</sup> (мг-екв/дм<sup>3</sup>).

#### **Класифікація природних вод за жорсткістю:**

- дуже м'яка, жорсткість від 0 до 1.5 мг-екв/ дм<sup>3</sup>;
- м'яка - 1.5-3 мг-екв/ дм<sup>3</sup>;
- середньої жорсткості - 3-4.5 мг-екв/ дм<sup>3</sup>,
- доволі тверда - 4.5-6.5 мг-екв/ дм<sup>3</sup>;
- тверда - 6.5-11 мг-екв/ дм<sup>3</sup>;
- дуже тверда - жорсткість більше 11 мг-екв/ дм<sup>3</sup>.

Згідно із ДержСанПіН в Україні жорсткість питної води, не повинна перевищувати 7 ммоль/дм<sup>3</sup>.

**Під загальною лужністю води** розуміють суму гідрокарбонатних  $\text{HCO}_3^-$ , карбонатних  $\text{CO}_3^{2-}$ , гідроксидних  $\text{OH}^-$  іонів та аніонів слабких кислот. Відповідно до цього розрізняють *гідрокарбонатну*, *карбонатну* та *гідроксидну* лужність. Оскільки в більшості природних вод переважають вуглекислі сполуки (в основному іони  $\text{HCO}_3^-$ ), звичайно враховують лише гідрокарбонатну і карбонатну лужність.

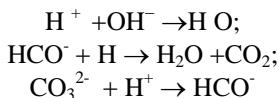
При  $\text{pH} \geq 8,34$ , а також при застосуванні деяких методів очистки води (наприклад, вапняне або содово-вапняне пом'якшення) необхідно враховувати і гідроксидну лужність.

Головним джерелом гідрокарбонатних та карбонатних іонів у поверхневих водах є процеси хімічного вивітрювання і розчинення карбонатних порід вапняків, мергелів, доломітів. Значна кількість

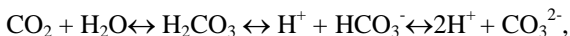
гідрокарбонатів надходить із атмосферними опадами і ґрунтовими водами. Карбонатні і гідрокарбонатні іони потрапляють у водойми зі стічними водами підприємств хімічної, силікатної, содової та інших галузей промисловості.

У річкових водах вміст гідрокарбонатних і карбонатних іонів коливається від 30 до 400 мгНСО<sub>3</sub><sup>-</sup>/дм<sup>3</sup>. В підземних водах їх вміст помітно зростає – 150...900 мгНСО<sub>3</sub><sup>-</sup>/дм<sup>3</sup>.

Загальна лужність визначається кількістю сильної кислоти, необхідної для повної нейтралізації 1 дм<sup>3</sup> води (ммоль/л) до рН=4,4. В основі визначення лежать такі реакції:



Лужність більшості природних вод визначається тільки гідрокарбонатами кальцію і магнію, рН цих вод не перевищує 8,34. Ці уявлення засновані на тому, що в природних водах, у яких існує вуглекислотна рівновага:



рН залежить від співвідношення форм вугільної кислоти. При рН <4,4 у воді аналітично визначається тільки вільна вугільна кислота. При рН 4,4-8,34 у воді в рівноважному стані знаходяться вільна вугільна кислота й гідрокарбонати. При рН 8,35-12 у воді присутні гідрокарбонати й карбонати. При рН >12 карбонат-іони стають переважаючою формою.

Лужність не входить до числа жорстко обмежених за своїм значенням показників якості води, однак ДержСанПіН України рекомендує показники фізіологічної повноцінності складу води, до яких входить і загальна лужність 0,5...6,5 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Лужність води – важливий показник при проведенні багатьох процесів очистки води, особливо при обробці її коагулянтами, пом'якшенні, визначенні заліза.

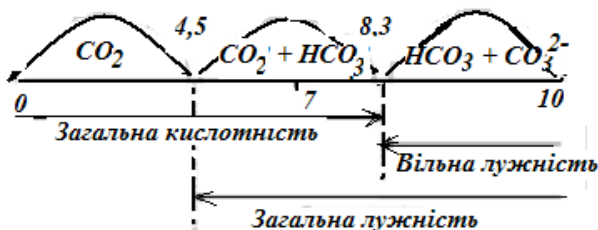
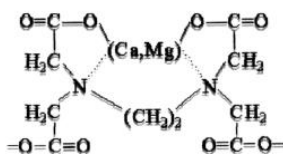


Рис. 2. Залежність рН від співвідношень вугільної кислоти

Співвідношення між видами жорсткості залежить від типу природних вод. У більшості вод вміст  $\text{HCO}_3^- < (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  і відповідає усуненій жорсткості. В лужних водах  $\text{HCO}_3^- > (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  і загальну жорсткість умовно приймають за карбонатну.

**Загальну жорсткість води визначають** методом комплексометричного титрування, який ґрунтується на утворенні міцної сполуки трилону Б з іонами кальцію і магнію. Титрування води проводять в присутності індикаторів – хромогенів у слаболужному середовищі, яке створюють буферним розчином, що містить  $\text{NH}_4\text{OH}$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (аміачна суміш). При цьому іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  зв'язуються трилоном Б у комплексну сполуку:



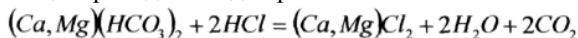
Зміна забарвлення індикатора від червоно-фіолетового до синьо-фіолетового свідчить про повне зв'язування у воді трилоном Б іонів кальцію і магнію. Загальну твердість води розраховують за формулою (21):

$$T_3 = \frac{V_1 \cdot C \cdot 1000}{V_2}, \quad (21)$$

де  $T_3$  – загальна жорсткість води, ммоль-екв/дм<sup>3</sup>;  $V_1$  – об'єм трилону Б, який пішов на титрування проби води, см<sup>3</sup>;  $C$  – концентрація трилону Б, моль-екв/дм<sup>3</sup>;  $V_2$  – об'єм води, взятий для визначення, см<sup>3</sup>.

**Визначення лужності води ґрунтується** на реакції іонів  $\text{HCO}_3^-$  із соляною кислотою в присутності індикатора – суміші бромкрезолового зеленого і метилового оранжевого.

Реакція проходить згідно рівняння:



На закінчення реакції вказує зміна кольору з зеленувато-блакитного на сірий.

### Хід роботи

#### Визначення загальної жорсткості води.

В конічну колбу вносять 100 см<sup>3</sup> досліджуваної води. Потім добавляють 5 см<sup>3</sup> буферного розчину, 5-7 крапель індикатора і зразу ж

титрують при сильному збобтуванні розчином трилону Б до зміни забарвлення у еквівалентній точці з лілового до синього.

Якщо на титрування витрачено більше 10 см<sup>3</sup> розчину трилону Б то це вказує, що у відміряному об'ємі води сумарний вміст іонів Са<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup> більше 5 ммоль-екв/дм<sup>3</sup>. У таких випадках визначення слід повторити, взявши менший об'єм води і довівши його до 100 см<sup>3</sup> дистильованою водою.

### **Визначення карбонатної жорсткості води.**

З конічної колби місткістю 250 см<sup>3</sup> відібрають піпеткою 100 см<sup>3</sup> води, додають 2-3 краплі фенолфталеїну (перемішати круговими рухами), після появи рожевого відтінку, воду титрують розчином соляної кислоти до знебарвлення. *Витрачена кількість кислоти на титрування відповідає лужності води по фенолфталеїну (а).* Після цього в ту ж пробу додають 2-3 краплі розчину метилового оранжевого і продовжують титрування 0,1н розчином соляної кислоти до переходу забарвлення з жовтого у рожеве. Для видалення вуглекислого газу, який утворився при підкисленні води, відтитровану пробу кип'ятять протягом 10 хв. При зміні забарвлення пробу дотитровують розчином соляної кислоти до рожевого відтінку. *Витрачена кількість кислоти на титрування відповідає лужності води по метиловому оранжевому (б).* Результати занести в табл. 2.

Загальну лужність води, мг-екв/л визначають з виразу:

$$L = \frac{(a + b) \cdot N \cdot 1000}{V}, \quad (22)$$

де  $a$  – об'єм розчину кислоти, який був витрачений при титруванні з фенолфталеїном, мл;  $b$  - об'єм розчину кислоти, який був витрачений при титруванні з метиловим оранжевим, мл;  $N$  – нормальність розчину соляної кислоти, 0,1 мг-екв/л;  $V$  – об'єм проби,  $V=100$  мл.

Лужність води по фенолфталеїну, мг-екв/л визначають з виразу:

$$L_{\phi} = \frac{a \cdot N \cdot 1000}{V}, \quad (23)$$

*Якщо лужність по фенолфталеїну дорівнює нулю або набагато менше загальної лужності, то карбонатну жорсткість приймають рівною загальній лужності водивідповідає лужності води по фенолфталеїну (а).*

Некарбонатну жорсткість, мг-екв/л визначають з виразу:

$$Ж_{некарб} = Ж_{заг} - Ж_{карб} \quad (24)$$

Результати занести в таблицю 2.

Таблиця 2.

Результати визначення жорсткості води

№№ проб	Об'єм проби для аналізу, см <sup>3</sup>	Об'єм 0,1н НСІ на титрування з фенолфталеїном, см <sup>3</sup> (а)	Об'єм 0,1н НСІ на титрування з мети-лом оранжевим, см <sup>3</sup> (б)	Об'єм 0,1н трило-ну Б, см <sup>3</sup>	Лужність за фенол-фталеїном, мг-екв/л (Лф)	Лужність загальна, мг-екв/л (Лзаг)	Жорсткість карбо-натна, мг-екв/л (Жкарб)	Жорсткість загал-льна, мг-екв/л (Жзаг)	Жорсткість не кар-бонатна, мг-екв/л (Жнекарб)
1									
2									
3									

### Контрольні запитання

1. Чим обумовлюється наявність жорсткості у воді.
2. Класифікація вод за жорсткістю.
3. Поняття “загальна жорсткість”, “карбонатна жорсткість”, “усунена жорсткість”, “постійна жорсткість”, “некарбонатна жорсткість”, “залишкова жорсткість”.
4. Як впливає наявність іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$  у воді для різних споживачів (населення, котли, турбіни)
5. Як визначити лужність, обумовлену аніонами  $\text{OH}^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$ .
6. Як визначити лужність, обумовлену аніонами  $\text{HCO}_3^-$ .
7. Методи усунення жорсткості води. Їх характеристика.
8. Як визначити загальну лужність, карбонатну жорсткість, загальну жорсткість.
9. Класифікація природних вод за величиною активної реакції.
10. Як впливає величина рН на корозійну активність води відносно металів та бетону?
11. В яких межах зазвичай знаходяться величини рН річкової, болотної, океанської води. Як впливає сезонність на зміну величин рН води в поверхневих джерелах?
12. Як залежать величини рН від співвідношень вугільної кислоти у природних водах?



## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

### Визначення перманганатної окисності природних вод

**Мета роботи:** ознайомитися з методами визначення окисності води якісним і кількісним методами.

**Матеріальне забезпечення та реактиви:** конічні колби місткістю 250, 200 мл; скляні кульки; піпетки; бюретки для титрування; сірчана кислота розведена(1:2); щавлева кислота, 0,1н розчин; щавлева кислота, 0,01н розчин; перманганат калію, 0,1н розчин; перманганат калію 0,01н розчин; дистильована вода.

**Загальні відомості:** *Окиснюваність* води – це величина, яка характеризує сумарний вміст у воді органічних речовин та легкоокиснюваних неорганічних домішок (сірководню, сульфідів, сполук заліза II та ін.). Органічні речовини надходять у водойми головним чином з дощовими і талими водами, внаслідок розвитку рослинних і тваринних організмів, розмиву русел водостоків, скидання стічних вод.

Окиснюваність характеризується кількістю кисню, необхідного на окиснення органічних та легкоокиснюваних неорганічних домішок, які містяться в 1 дм<sup>3</sup> води, і визначається в мгО/дм<sup>3</sup>.

Для чистих поверхневих водойм величина окиснюваності коливається в межах 2 – 8 мгО/дм<sup>3</sup>. Найменші значення характерні для артезіанської води – до 2 мгО/дм<sup>3</sup>. Річки з болотним живленням відрізняються значним ступенем окиснюваності води.

Окиснюваність – важливий показник гігієнічної характеристики води. Раптове його підвищення у джерелі, як правило, свідчить про забруднення стічними водами і необхідність вживання заходів щодо санітарної охорони водойми.

Визначення окиснюваності ґрунтується на реакції органічних сполук із окиснювачами, в результаті якої встановлюють кількість окиснювача та еквівалентну йому кількість кисню, витрачених на окиснення цих сполук.

Повнота окиснення органічних речовин залежить від виду окиснювача, що був застосований. Найчастіше для цього використовують перманганат або бихромат калію. Відповідно розрізняють *перманганатну* та *бихроматну* окиснюваність.

Перманганат калію (KMnO<sub>4</sub>) окиснює не всі органічні речовини, що є у воді, при цьому ступінь їх окиснення різний. Тому перманганатна окиснюваність дає умовне уявлення про наявність у воді органічних домішок і може використовуватись для аналізу питної і мінеральної води, мало забруднених поверхневих вод та для порівняння якості води у різний час або в різних місцях водойми. Позитивною рисою методу є порівняно швидке отримання результату.

Для характеристики стічних вод та природних вод, забруднених стоками, визначають бихроматну окиснюваність. Вона більш точно характеризує вміст органічних забруднень, оскільки дихромат калію окиснює близько 90% присутніх у воді органічних речовин.

Бихроматну окиснюваність ще називають *хімічним споживанням кисню (ХСК)*, тому що вона характеризує вміст усіх органічних речовин у воді, в тому числі важкоокиснюваних.

Згідно з ДержСанПіН України перманганатна окиснюваність питної води має не перевищувати 4 мгО/дм<sup>3</sup>

### Хід роботи

#### Кількісне визначення окисності перманганатним методом

У конічну колбу для кип'ятіння помістити декілька скляних кульок, після чого наливають 100 мл проби або меншу її кількість (у цьому випадку об'єм доводять до 100 мл дистильованою водою). Доливають 5 мл розведеної сірчаної кислоти H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і 10 мл 0,01н розчину перманганату калію KMnO<sub>4</sub>. У колбу встановити маленьку воронку з відрізаною трубкою. Нагрівають рідину до кипіння і з цього моменту кип'ятити точно 10 хв; далі знімають колбу з вогню, наливвають у неї 10 мл розчину щавлевої кислоти H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Знебарвлену рідину титрують розчином перманганату калію KMnO<sub>4</sub> до слабо-рожевого забарвлення. Температура суміші при титруванні не повинна бути нижчою за 80 °С.

*Якщо розчин при кип'ятінні знебарвиться або побуріє, визначення повторити з розбавленою пробєю.*

Визначення слід повторити і тоді, якщо витрата перманганату на титрування перевищує 6 мл.

Для визначення титру перманганату калію KMnO<sub>4</sub> у ту ж колбу після титрування до ще гарячої рідини долити 10 мл 0,01н розчину щавлевої кислоти H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> і знову відтитрувати 0,01н розчином KMnO<sub>4</sub> до того ж самого забарвлення, що зберігався протягом 1 хв. Поділив 10 мл на кількість мілілітрів розчину перманганату калію KMnO<sub>4</sub>, витраченого при другому титруванні, отримують коефіцієнт К для приведення концентрації розчину до точно 0,01н.

Окисність (X), виражену у мгО/дм<sup>3</sup> води, розраховують за формулою:

$$X = \frac{(a - e) * K * 0,08 * 1000}{V} = \frac{(a - e) * K * 80}{V}, \quad (25)$$

де *a* - загальний об'єм 0,01н розчину KMnO<sub>4</sub>, доданого на початку визначення і використаного на титрування надлишку щавлевої

кислоти  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;  $v$  - об'єм 0,01 розчину  $\text{KMnO}_4$ , використаного на титрування 10 мл щавлевої кислоти, мл;  $k$  - поправочний коефіцієнт для приведення концентрації розчину  $\text{KMnO}_4$  до точно 0,01н;  $V$  - об'єм води, взятої для визначення, мл; 0,08 - еквівалент кисню у мг на 1 мл 0,01н розчину  $\text{KMnO}_4$

### Контрольні запитання

1. Що таке окиснюваність води, в яких одиницях вимірюється?
2. Назвіть головні види окиснюваності.
3. Як за значенням окиснюваності оцінити ступінь забруднення води?
4. На чому ґрунтується визначення окиснюваності.
5. Для визначення яких сполук використовується дихроматна окисність.
6. Параметри перманганатної окисності згідно Держсанпіну.
7. Охарактеризувати параметр ХСК.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4

### Вимірювання швидкості хімічних реакцій в природних та стічних водах

**Мета роботи:** визначення залежності швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин.

**Прилади та матеріали:** штатив з пробірками, чотири стакани місткістю 100мл, 3 бюретки, секундомір, 2% розчин сірчаної кислоти, 2% розчин тіосульфату натрію, дистильована вода.

**Загальні відомості.** Питання про швидкість хімічних реакцій має велике теоретичне і практичне значення. Від швидкості реакції у різних технологічних процесах залежить продуктивність і габарити апаратури, перебіг хімічних процесів. Швидкість хімічної реакції визначається кількістю речовини, що прореагувала за одиницю часу в одиниці реакційного простору  $R$  та є кінетичним критерієм реакційної здатності системи.

Швидкістю реакції називається зміна кількості цієї речовини  $m_i$  (в молях) в одиницю часу  $t$  та в одиниці реакційного простору  $R$ .

$$U_i = \frac{1}{R} \frac{dm_i}{dt} . \quad (26)$$

Якщо реакція гомогенна і проходить в об'ємі, то реакційним простором є об'єм ( $R \equiv V$ ) і зміна кількості речовини розглядається в одиниці об'єму:

$$U_i^i = \frac{1}{V} \frac{dm_i}{dt} . \quad (27)$$

Якщо реакція гетерогенна і відбувається на границі фаз, то реакційним простором є поверхня ( $R \equiv S$ ) і зміну кількості речовини відносять до одиниці поверхні на якій проходить реакція:

$$U_i^i = \frac{1}{S} \frac{dm_i}{dt} . \quad (28)$$

Якщо об'єм системи під час реакції не змінюється та при цьому:

$$C_i = \frac{m_i}{V} , \quad (29)$$

швидкість реакції має вигляд:

$$U_i = \frac{dC_i}{dt} , \quad (30)$$

де  $C_i$  – концентрація і-тої речовини в даний момент часу.

Швидкість хімічної реакції завжди додатня величина і має однакове значення для даної реакції незалежно від того, через зміну концентрації якого реагента вона представлена. Якщо швидкість гомогенної реакції представити виразом:

$$U_i = \pm \frac{dC_i}{dt} , \quad (31)$$

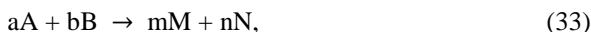
у формулі знак «+» буде тоді, коли швидкість реакції визначають за зміною концентрації продукту реакції (його концентрація в часі зростає і  $dC > 0$ ), а знак «-» - якщо швидкість визначають за зміною концентрації початкової речовини (її концентрація в часі зменшується,  $dC < 0$ ), тобто:

$$U_i = - \frac{dC_{вих}}{dt} = + \frac{dC_{прод}}{dt} . \quad (32)$$

На швидкість гомогенних реакцій впливають природа реагуючих речовин, концентрація реагентів, температура, тиск, природа розчинника, наявність каталізатора. Швидкість гетерогенних реакцій значною мірою залежить від поверхні поділу фаз, дифузії речовин до поверхні (дифузійний режим), а якщо дифузія не впливає на швидкість реакції (кінетичний режим), то при збільшенні поверхні розподілу зростає швидкість гетерогенної хімічної реакції.

Залежність швидкості реакції від концентрації визначається законом діючих мас (закон Гульдберга - Вааре): якщо хімічна реакція проходить у відповідності до стехіометричного рівняння, то швидкість

реакції прямо пропорційна добутку концентрації реагуючих речовин у степенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції. Для реакції, яка має загальний вигляд:



швидкість реакції у відповідності із законом діючих мас можна записати:

$$U = \frac{dC}{dt} = kC_A^a \cdot C_B^b, \quad (34)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції;  $C$  – молярні концентрації реагуючих речовин в даний момент часу;  $a$ ,  $b$  – стехіометричні коефіцієнти при реагуючих речовинах.

Чисельно константа швидкості хімічної реакції дорівнює швидкості реакції при концентраціях реагуючих речовин 1 моль/дм<sup>3</sup>.

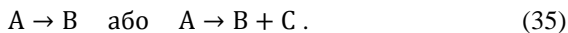
Закон діючих мас справедливий для простих реакцій, які відбуваються в газах або розчинах.

Для складних гомогенних реакцій закон є справедливим для кожної окремої стадії, але не для усієї реакції в цілому. Швидкість складних реакцій визначається найповільнішою стадією. У складних гетерогенних процесах закон діючих мас справедливий лише тоді, коли найповільнішою стадією є сама хімічна реакція. Усі хімічні реакції розрізняють за молекулярністю та порядком.

За механізмом протікання розрізняють реакції: одномолекулярні, двомолекулярні та тримолекулярні.

Молекулярність реакції визначають кількістю молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії (хімічного перетворення).

Мономолекулярні – це реакції, в елементарному акті яких бере участь тільки одна молекула (реакції дисоціації, ізомерації, розкладу).



Для них швидкість реакції:

$$U = k' \cdot C_A. \quad (36)$$

Бімолекулярні – це реакції, елементарний акт яких здійснюється при зіткненні двох молекул (реакції сполучення та обміну).



Для них швидкість реакції визначається концентраціями обох реагуючих речовин.

$$U = k'' C_A \cdot C_B \quad \text{або} \quad . \quad (38)$$

В тримолекулярних реакціях елементарний акт здійснюється при зіткненні трьох молекул.

$A + B + C \rightarrow$  продукти реакції:

$$U = k''' C_A \cdot C_B \cdot C_C . \quad (39)$$

Порядок реакції визначається за виглядом рівняння, що виражає залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин.

Температура середовища впливає на характер хімічних реакцій. Як правило, підвищення температури взаємодіючих реагентів супроводжується зростанням їх швидкості. Для оцінки впливу температури на характер перебігу хімічної реакції користуються емпірично встановленим правилом Вант-Гоффа: при підвищенні температури на  $10^0$  швидкість реакції зростає в 2.....4 рази.

Зростання швидкості реакції при підвищенні температури пов'язано із зростанням константи швидкості реакції, концентрації реагуючих речовин при цьому практично незмінюється.

Співвідношення:

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = \gamma \quad (40)$$

називається температурним коефіцієнтом швидкості реакції, де  $K$  – константа швидкості при температурах  $t + 10$  та  $t^0\text{C}$ .

$$\frac{K_{t_2}}{K_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} . \quad (41)$$

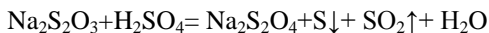
У відповідності з цим можна записати:

$$\frac{U_{t_2}}{U_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} , \quad (42)$$

де  $U_{t_1}, U_{t_2}$  – швидкості реакцій при температурах  $t_1$  та  $t_2$ .

## Хід роботи

Швидкість хімічної реакції в гомогенній системі будемо вивчати на прикладі взаємодії розчинів сірчаної кислоти та тіосульфату натрію:



В ході реакції утворюється сірка у вигляді дуже дрібних, колоїдних частинок, зависі у воді. Розсіювання світла колоїдними частинами спостерігається у вигляді блакитнувато-го забарвлення розчину, що нагадує слабе світіння. Це явище називається опалесценцією. В ході експерименту необхідно виміряти проміжок часу між двома моментами: моментом початку реакції (змішування розчинів) і моментом, коли стає видимою опалесценція. Цей проміжок приймається за час реакції  $\tau$ . Величина, обернена часу реакції ( $1/\tau$ ) є пропорційною швидкості реакції ( $v$ ) з одиницею виміру –  $\text{сек}^{-1}$ .

Дослід виконується за різних концентрацій тіосульфату натрію, тоді як концентрація сірчаної кислоти береться однаковою для всіх вимірів цієї серії. За допомогою досліду визначаємо залежність швидкості реакції від концентрації тіосульфату натрію.

Визначення кількості утвореної сірки необхідно визначати в однакових умовах для кожного випадку хімічної взаємодії.

Кількість утвореної сірки фіксуємо за допомогою визначення оптичної густини в момент виникнення опалесценції розчину в кюветах довжиною 5см на фотоелектроколориметрі КФК-3 ( $\lambda=540\text{мм}$ ).

**Дослід 1.** Визначення залежності швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин при постійній температурі.

За даними результатів вимірювань визначити порядок реакції  $n$  за швидкостями, які відповідають двом різним концентраціям (аналітичний метод Вант-Гоффа).

В 4 стакани з бюреток налити: в першій – 5мл розчину тіосульфату і 15мл води; в другу – 10мл розчину тіосульфату і 10мл води; в третій – 15мл розчину тіосульфату і 5мл води; в четвертій – 20мл розчину тіосульфату. В кожний стакан прилити по 5мл розчину сірчаної кислоти. Визначити час, необхідний для появи каламуті в кожному стакані. Результати досліду записати в табл.4.

Таблиця 4

## Результати експериментальних досліджень

№ стакан	Об'єм			Робоча концентрація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , $C_p$ , %	Час появи каламуті, t, сек	Швидкість реакції, $v=1/\tau$ , $\text{сек}^{-1}$
	Об'єм $2\% \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , $W_n$ , $\text{дм}^3$	Об'єм $\text{H}_2\text{O}$ , $W_b$ , $\text{дм}^3$	Об'єм суміші, $W_{\text{сум}}$ , $\text{дм}^3$			
1						
2						
3						

Кратність розбавлення розчину:

$$K = \frac{W_n - W_b}{W_n} = \frac{W_{\text{сум}}}{W_n} \quad (43)$$

Робоча концентрація розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , %:

$$C_p = \frac{C_0}{K} = \frac{2}{K}, \quad (44)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , %,  $C_0 = 2\%$ .

Накреслити графік залежності швидкості реакції від концентрації, відкладаючи по осі абсцис робочу концентрацію тіосульфату натрію  $C_p$ , %, а по осі ординат – швидкість реакції  $V$ ,  $\text{сек}^{-1}$ .

**Дослід 2.** Визначення залежності швидкості хімічної реакції від температури.

В стакани змішати  $5 \text{ см}^3$   $2\%$  тіосульфату натрію,  $15 \text{ см}^3$  дистильованої води та додаємо  $5 \text{ см}^3$   $2\%$  розчину сірчаної кислоти, попередньо виміряти температуру. Зафіксувати відрізок часу до умовного закінчення процесу при появі каламуті. Далі дослід повторити ще два рази, але температуру розчинів підняти на  $10^\circ\text{C}$  та  $20^\circ\text{C}$  відносно початкової. Результати вимірювань записати в табл.5. За даними табл.5 розрахувати температурний коефіцієнт Вант-Гоффа:

$$\gamma_1 = \frac{v_{t+10}}{v_t}; \quad \gamma_2 = \frac{v_{t+20}}{v_{t+10}}; \quad \gamma_{\text{сеп}} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \quad (45)$$

За даними результатів вимірювань визначити порядок реакції  $n$  за швидкостями, які відповідають двом різним концентраціям (аналітичний метод Вант-Гоффа).

$$n_1 = \lg \frac{v_2}{v_1} / \lg \frac{c_2}{c_1}; \quad n_2 = \lg \frac{v_3}{v_2} / \lg \frac{c_3}{c_2}; \quad n_{\text{сеп}} = \frac{n_1 + n_2}{2} \quad (46)$$



Таблиця 5

№ досл.	Температура розчину, °C	Об'єм 2% розчину $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{дм}^3$	Об'єм 2% розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , $\text{дм}^3$	Об'єм $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{дм}^3$	Час осідання осаду, сек	Швидкість реакції, $v=1/\tau$ , $\text{сек}^{-1}$
1	20	5	5	10		
2	30	5	5	10		
3	40	5	5	10		

Порядок реакції визначити також графічним методом, який виконується наступним методом: будують графік в координатах  $\lg v - \lg c$  (де  $v$  – швидкість реакції;  $c$  – концентрація вихідних речовин). Тангенс кута нахилу дотичної до кривої  $\lg v = f(\lg c)$  визначає порядок реакції ( $v = kc^n$ ,  $\lg v = \lg k + n \lg c$ ).

У висновках до лабораторної роботи охарактеризувати графік залежності швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин, зробити висновок відносно впливу температури на швидкості хімічної реакції і вказати значення температурного коефіцієнту Вант-Гофра та порядку реакції.

Контрольні запитання.

1. Якою величиною визначається швидкість хімічної реакції?
2. Які компоненти впливають на швидкість гомогенних реакцій?
3. Від яких компонентів залежить швидкість гетерогенних реакцій?
4. За яким законом визначається залежність швидкості реакції від концентрації?
5. Як записати рівняння швидкості реакції у відповідності із законом діючих мас для реакції  $aA + bB \rightarrow mM + nN$ .
6. Якій величині дорівнює константа швидкості хімічної реакції при концентраціях реагуючих речовин 1 моль/ $\text{дм}^3$ ?
7. Для яких реакцій справедливий закон діючих мас?
8. Для яких стадій складних гомогенних реакцій справедливий закон діючих мас?
9. Якою стадією реакції визначається швидкість складних реакцій.
10. Назвіть поділ реакцій за механізмом протікання.
11. Що впливає на визначення молекулярності реакції?
12. Які реакції слід віднести до: мономолекулярних, бімолекулярних, тримолекулярних?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5

### Дослідження хімічної рівноваги реакцій та розрахунок константи рівноваги хімічних реакцій в природних та стічних водах

**Мета роботи:** визначення константи рівноваги хімічної реакції.

**Прилади та матеріали:** колби міст. 250 см<sup>3</sup> з корком – 2шт.; конічні колби місткістю 250 см<sup>3</sup> з корком – 2 шт.; піпетка місткістю 10мл.; 0,03М розчин FeCl<sub>3</sub>; 0,03Н розчину KI; 0,015 М розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; секундомір, термостат.

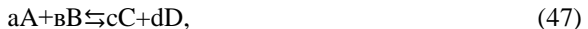
**Загальні відомості.** За принципом оборотності реакції можна розділити на оборотні, такі, що відбуваються одночасно в двох протилежних напрямках (прямому і зворотному), і необоротні, такі, що відбуваються до кінця в даному напрямі.

Оборотні реакції в закритій системі за постійної температури і тиску відбуваються до стану рівноваги.

Хімічна рівновага – стан оборотного процесу, за якого швидкості прямої і зворотної реакції є рівними. Концентрації реагуючих речовин, що встановилися на момент встановлення рівноваги, називають рівноважними. Вони залишаються постійними до порушення хімічної рівноваги.

$v_{\text{пр}} = v_{\text{зв}}$  – кінетична умова рівноваги.

Кількісно хімічна рівновага характеризується величиною константи рівноваги. Для оборотної реакції:



швидкість реакцій відповідно дорівнює:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}[A]^a [B]^b \quad \text{і} \quad v_{\text{зв}} = k_{\text{зв}}[C]^c [D]^d, \quad (48)$$

у момент рівноваги  $v_{\text{пр}} = v_{\text{зв}}$ :

$$k_1[A]^a [B]^b = k_2[C]^c [D]^d \quad \text{або} \quad , \quad (49)$$

де – константа хімічної рівноваги;  $k_{\text{пр}}$ ,  $k_{\text{зв}}$  – константи швидкості прямої і зворотної реакції;  $[C]$ ,  $[D]$ ,  $[A]$ ,  $[B]$  – рівноважні концентрації речовин, моль/дм<sup>3</sup>;  $a, b, c, d$  – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

Фізичний зміст  $K_C$ : константа рівноваги визначає глибину процесу до моменту досягнення системою рівноважного стану.

Чим більше чисельне значення  $K_C$ , тим більшим є ступінь перетворення початкових речовин в продукти реакції і тим з більшою швидкістю відбувається пряма реакція до досягнення рівноваги.

Константа рівноваги залежить від температури і природи реагуючих речовин і не залежить від концентрації (парціальних тисків), присутності каталізатора. Введення каталізатора в систему не впливає на відношення  $k_{пр}/k_{зв}$ , тобто на значення константи рівноваги: однаково зменшується енергія активації і збільшується константа швидкості як прямої, так і зворотної реакції.

Хімічна рівновага – це найбільш термодинамічно стійкий стан системи в даних умовах. Константа рівноваги пов'язана з термодинамічною функцією системи – вільною енергією Гіббса (для реакцій, які відбуваються при сталих температурі і тиску):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \quad (50)$$

Із виразу (59) випливає, що при великому негативному значенні енергії Гіббса ( $\Delta G^0 \ll 0$ )  $K \gg 1$ , тобто можливе самостійне здійснення хімічного процесу. Стан рівноваги характеризує ту межу, до якої в даних умовах реакція відбувається самочинно, тобто без роботи іззовні:  $\Delta G^0 < 0$ . Коли в системі наступить стан рівноваги, вільна енергія Гіббса більше не буде змінюватися:  $\Delta G^0 = 0$ .

При будь-якому початковому стані системи самочинний перебіг оборотної реакції завжди наближає систему до стану рівноваги. Після його досягнення стан рівноваги зберігається необмежено довго (при незмінних зовнішніх умовах).

### **Вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги.**

Стан хімічної рівноваги існує лише за певних умов: концентрації, температури, тиску. За зміни однієї з цих умов рівновага порушується внаслідок неоднакової зміни швидкостей прямої і зворотної реакції. Перехід з одного рівноважного стану в інший називається зміщенням рівноваги. Якщо швидкість прямої реакції стає більшою за швидкість зворотної реакції, рівновага зміщується вправо ( $\rightarrow$ ). Якщо швидкість прямої реакції стає меншою, ніж швидкість зворотної, то рівновага зміщується вліво ( $\leftarrow$ ). З часом в системі встановлюється нова хімічна рівновага, яка характеризується рівністю швидкостей  $v_{пр} = v_{зв}$  і новими рівноважними концентраціями усіх речовин в системі.

Напрямок зміщенням рівноваги визначається за принципом Ле-Шательє: якщо на систему, що знаходиться в рівновазі, подіяти ззовні, то рівновага зміщується в бік тієї реакції, яка послаблює цю дію.

### **Хід роботи**

Взяти дві сухі колби з притертими корками місткістю 250 см<sup>3</sup>, пронумерувати їх, налити в них таку кількість розчинів точної концентрації:

Колба Розчин, мл	1	2
0,03 М FeCl <sub>3</sub>	50	55
0,03 М KI	50	45

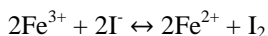
Приготувати для титрування дві конічних колби місткістю 250 см<sup>3</sup>. В кожну колбу налити 35-50 см<sup>3</sup> дистильованої води і поставити їх для охолодження в охолоджувальну суміш (лід). Засікти час в момент зливання розчинів. Колби щільно закрити корками та поставити у термостат при T=25±0,2<sup>0</sup>C. Через 10 хв. з моменту зливання з кожної колби відібрати піпеткою 10 см<sup>3</sup> розчину і перенести в колбу для титрування.

Час відбору проби відмічати з точністю до однієї хвилини. Відразу після цього титрувати йод, який виділився в результаті реакції, розчином 0,015 М Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з відомим титром. Розчин тіосульфату натрію прибавляти до утворення блідо-жовтого кольору розчину. Потім додати декілька крапель розчину крохмалю та титрувати розчином тіосульфату натрію до зникнення синього кольору розчину. Світло-синє забарвлення розчину, яке заявляється через деякий час після титрування, не враховувати. Через 30 хв. після відбору проби з кожної колби знову взяти 10 см<sup>3</sup> розчину і титрувати тіосульфатом натрію. Через 40 хв. відібрати третю пробу і т. д.

Однакова кількість розчину тіосульфату натрію, яка була використана на титрування йоду удвох послідовно взятих пробах із кожної колби, вказує на досягнення рівноваги.

### ***Розрахунок.***

Рівняння реакції:



Константа рівноваги:

$$K_p = \frac{[t_2]_{\text{рiв}} \cdot [\text{FeCl}_2]_{\text{рiв}}^2}{[\text{KI}]_{\text{рiв}}^2 \cdot [\text{FeCl}_3]_{\text{рiв}}^2}. \quad (51)$$

1. Початкові концентрації FeCl<sub>3</sub> і KI обчислюють з концентрації вихідних розчинів з врахуванням ступеню розбавлення їх при змішуванні розчинів.
2. Концентрація йоду в стані рівноваги дорівнює:

$$[I_2]_{\text{рів}} = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{v_1}{v_2} \quad (52)$$

де  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – концентрація тiosульфату натрію, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $v_1$  – об'єм тiosульфату натрію, який був використаний на титрування йоду в момент рівноваги, см<sup>3</sup>;  $v_2$  - об'єм взятої проби, см<sup>3</sup>.

3. Рівноважна концентрація  $\text{FeCl}_2$  дорівнює подвійній концентрації йоду, тому що згідно з рівнянням реакції утворюються одна молекула йоду і дві молекули  $\text{FeCl}_2$ . Отже:

$$[\text{FeCl}_2]_{\text{рів}} = 2 \quad (53)$$

4. Рівноважна концентрація  $\text{FeCl}_3$  дорівнює різниці між початковою концентрацією та рівноважною концентрацією тому, що приріст концентрації  $\text{FeCl}_2$  дорівнює зменшенню концентрації  $\text{FeCl}_3$ :

$$\text{FeCl}_3 \frac{a}{a+b} \quad (54)$$

$$[\text{FeCl}_3]_{\text{рів}} = [\text{FeCl}_3]_{\text{поч}} - [\text{FeCl}_2]_{\text{рів}} \quad (55)$$

$$[\text{KI}]_{\text{поч}} = C^0(\text{KI}) \frac{b}{a+b} \quad (56)$$

де  $C^0(\text{FeCl}_3)$  і  $C^0(\text{KI})$  - вихідні концентрації  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{KI}$ , моль/дм<sup>3</sup>;  
 $a$  і  $b$  – об'єми розчинів  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{KI}$  відповідно, дм<sup>3</sup>

5. Рівноважна концентрація  $[\text{KI}]_{\text{рів}}$  обчислюється за рівнянням:

$$[\text{KI}]_{\text{рів}} = [\text{KI}]_{\text{поч}} - a[\text{I}_2]_{\text{рів}} \quad (57)$$

З такою послідовністю провести дослід з іншою температурою (наприклад, при 40<sup>0</sup>С). Константу  $K_p$  обчислити окремо для двох взятих розчинів та двох температур. Експериментальні та обчислювальні результати записати в табл. 6.

У висновку необхідно вказати вплив температури та початкової концентрації реагентів на величину константи рівноваги хімічної реакції.

Таблиця 6

## Результати експериментальних досліджень

Колба 1		Колба 2		Речовина	Колба 1		Колба 2	
Час відбору проб	Об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , який викор. на титрування, $\text{cm}^3$	Час відбору проб	Об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , який викор. на титрування, $\text{cm}^3$		Початко ва концентрація при $T_1$	Рівноважна концентрація при $T_2$	Початко ва концентрація при $T_1$	Рівноважна концентрація при $T_2$
				$\text{FeCl}_3$				
				$\text{KI}$				
				$\text{FeCl}_2$				
				$\text{I}_2$				

**Контрольні запитання.**

1. Надати характеристику стану хімічної рівноваги системи.
2. Який стан системи відповідає рівноважній концентрації її компонентів?
3. Якою величиною кількісно характеризується хімічна рівновага?
4. Запишіть рівняння швидкості хімічної реакції для оборотної реакції:  
 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ .
5. Від яких параметрів залежить величина константи рівноваги?
6. Як впливає введення каталізатора на величину константи рівноваги.
7. Надати характеристику стану системи при досягненні стану хімічної рівноваги при певних умовах.
8. Як впливає температура на зміну прямої та зворотної реакцій?
9. Як впливає стан рівноваги на напрямок проходження хімічних реакцій, зокрема в реакції синтезу аміаку?

**Література**

1. Камінський Б. Т., Камінський Л. Б., Фецишин Б. М. Хімія води і водних розчинів : навчальний посібник. Житомир : ЖІТІ. 2000. 415 с.
2. Фізико – хімічні основи очищення стічних вод : підручник / Запольський А. К. та ін. Київ : Лібра, 2000. 367 с.
3. Мороз Л. С., Ковальова Л. Г. Фізична та колоїдна хімія. Львів, 1994.