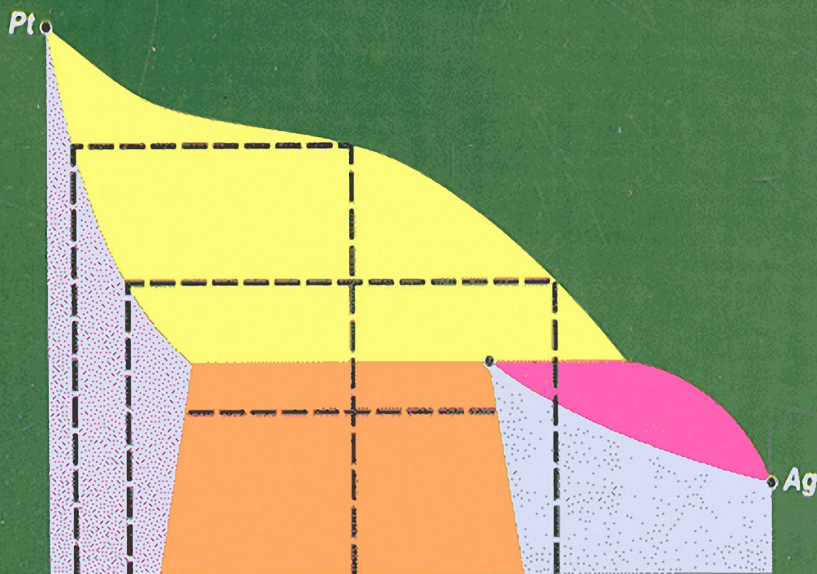


М. И. ГЕЛЬФМАН

# ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



# ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

---

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

*Под редакцией*  
**М. И. ГЕЛЬФМАНА**

*Рекомендовано Сибирским региональным  
учебно-методическим центром высшего  
профессионального образования для межвузовского использования  
в качестве учебного пособия для студентов (бакалавров, преподавателей)  
технологических специальностей высших учебных заведений  
по программам курса «Физическая химия»*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР  
2004

ББК 24.5

П 69

**П 69** Практикум по физической химии: Учебное пособие / Под ред. М. И. Гельфмана. — СПб.: Издательство «Лань», 2004. — 256 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 5-8114-0537-5**

Предлагаемое вниманию читателя пособие — руководство по выполнению лабораторных работ по курсу физической химии. Приводится описание 30 лабораторных работ по основным разделам курса. По каждой теме изложены теоретические основы и приведены вопросы и задачи для самоконтроля. Специальная глава, предназначенная для научной работы студентов, посвящена физико-химическим исследованиям координационных соединений.

**ББК 69**

**Коллектив авторов:**

*М. И. ГЕЛЬФМАН, Н. В. КИРСАНОВА,  
О. В. КОВАЛЕВИЧ, Н. В. РОЗАЛЕНКО,  
О. В. САЛИЩЕВА, Л. И. ХОЛОХОНОВА*

**Оформление обложки:**

*С. ШАПИРО, А. ЛАПШИН*

*Охраняется законом РФ об авторском праве.  
Воспроизведение всей книги или любой ее части  
запрещается без письменного разрешения издателя.  
Любые попытки нарушения закона будут  
преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2004

© Коллектив авторов, 2004

© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2004



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое пособие написано в соответствии с требованиями государственного образовательного стандарта курса «Физическая химия» для технологических направлений и специальностей высших учебных заведений.

Пособие состоит из девяти глав.

Глава 1 «Обработка результатов эксперимента» содержит анализ возможных ошибок эксперимента, рекомендации по математической обработке результатов, правила записи и графического изображения экспериментальных данных, требования, предъявляемые к отчету о лабораторной работе.

Главы 2–8 охватывают материал всех основных разделов физической химии. Каждая глава состоит из теоретической и экспериментальной части.

Теоретическая часть содержит достаточно подробное изложение основ соответствующего раздела курса, необходимых для сознательного и успешного выполнения лабораторных работ без привлечения учебников.

Описанию ряда лабораторных работ посвящена экспериментальная часть главы, где приводятся краткие теоретические положения, методика выполнения работы и обработки экспериментальных результатов, требования, предъявляемые к отчету.

В конце каждой главы дан список вопросов и задач для самоконтроля. Ответы на расчетные задачи даны в конце пособия.

Последняя глава 9 посвящена применению физико-химических методов, с которыми студенты знакомятся в предыдущих главах, для исследования процесса комплексообразования. Приведенные в этой главе 5 лабораторных работ предназначены для учебно-исследовательской деятельности студентов. Надеемся, что ознакомление с соответствующим теоретическим материалом и выполнение лабораторных работ будут способствовать не только более глубокому пониманию возможностей физико-химических методов, но и расширению кругозора будущих инженеров в области координационных соединений, имеющих большое теоретическое и прикладное значение.

Пособие написали преподаватели кафедры физической и коллоидной химии Кемеровского технологического института пищевой промышленности: профессор М. И. Гельфман, доценты Н. В. Кирсанова, О. В. Ковалевич и Л. И. Холохонова, ст. преподаватели Н. В. Розаленок и О. В. Салищева.

Авторы искренне благодарят коллектив кафедры химии и технологии неорганических веществ Кузбасского государственного технического университета (зав. кафедрой доктор химических наук, профессор Т. Г. Черкасова) и профессора Кемеровского государственного университета, доктора химических наук Б. А. Сечкарева за внимательное ознакомление с рукописью и полезные замечания.

Любые замечания и пожелания читателей будут приняты с благодарностью.



## ГЛАВА ПЕРВАЯ

# ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

### ПРИБЛИЖЕННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И ДЕЙСТВИЯ С НИМИ

Запись результатов измерений и вычислений производят так, чтобы из нее была видна точность, с которой выполнены эти действия. Любые данные, получаемые измерением, всегда приближенны, поскольку их точность зависит от многих обстоятельств и в первую очередь — от точности средств измерения.

Действительно, измерив длину предмета линейкой, имеющей только сантиметровые деления, точно можно указать лишь число целых сантиметров. Число десятых долей сантиметра можно указать лишь приблизительно. Пытаться найти число сотых долей сантиметра в этом случае бессмысленно. Термометром, имеющим на шкале деления сотые доли градуса, можно точно определить температуру в сотых и приблизительно — в тысячных долях градуса.

Результаты измерений и приближенных расчетов всегда приводят так, что последняя цифра результата недостоверна. То есть правильной является запись, при которой последняя цифра приближительна, а предпоследняя — точна. В приведенных примерах вид правильных записей: 23,7 см и 38,623°C. Нельзя записать 38,62°C вместо 38,623°C, так как при такой записи последней достоверной цифрой окажется не 2, а 6, то есть точность результата будет необоснованно снижена. Нельзя записать и 23,71, например, так как при подобной записи оказывается, что цифра 7 — достоверна, тогда как

линейка, не имеющая миллиметровых делений, эту достоверность обеспечить не может.

Если при измерении последняя цифра оказалась нулем, то ее нельзя отбрасывать. Например, ртутный столбик остановился точно на делении  $38,62^{\circ}\text{C}$ . При записи следует добавить нуль:  $38,620^{\circ}\text{C}$ . Это покажет, что измерения велись с точностью до третьего знака после запятой, а не до второго, как следовало бы из записи  $38,62^{\circ}\text{C}$ .

При выполнении арифметических действий над приближенными числами следует всегда помнить, что конечный результат сложения или вычитания не должен иметь больше знаков после запятой, чем у наименее точного члена, то есть члена с наименьшим числом знаков.

Например, для суммы  $1,222 + 1,88 + 2,4 + 3,9296 = 9,1616$  правильной является запись  $9,2$ , так как у третьего члена после запятой только один знак. В промежуточных вычислениях после запятой должно быть на один знак больше.

При умножении и делении конечный результат не должен содержать больше значащих цифр, чем у числа с их наименьшим количеством. Например, для произведения  $2,222 \cdot 0,11 \cdot 5,02 = 1,2269$  правильная запись  $1,2$ , ибо у числа  $0,11$  всего две значащих цифры. В промежуточных результатах вычислений значащих цифр должно быть больше.

Значащими являются все цифры, кроме нуля. Ноль тоже является значащей цифрой, если стоит между другими цифрами, а также в конце числа, когда он не заменяет неизвестные или отброшенные цифры. Например, в навеске вещества, сделанной на аналитических весах, массой  $1,24200$  г шесть значащих цифр, поскольку два последних нуля прочитаны со шкалы весов и указывают на отсутствие десяти- и сотысячных долей грамма. В случае приписки еще одного нуля он уже не был бы значащей цифрой, так как заменял бы собою количество миллионных долей грамма, определение которых на данных весах невозможно.

При возведении в степень и извлечении корня в результате следует оставлять столько значащих цифр, сколько их содержится в исходном числе.

Вычисления и записи, выполненные с нарушением распространенных правил, являются неграмотными, так как не отвечают действительной точности результатов работы. Соблюдение этих правил, с другой стороны, облегчает расчеты, так как позволяет отбросить лишние цифры перед выполнением вычислительных операций.

## ОШИБКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Различают систематические ошибки, случайные и промахи.

*Систематические ошибки* одинаковы по знаку и обусловлены постоянно действующими факторами, которые можно учесть или исключить. Например, смещен нуль шкалы прибора и все результаты измерений отличаются от действительных на величину этого смещения.

*Случайные ошибки* — это непредсказуемые по величине и знаку отклонения результатов измерений от среднего результата. Их особенность в том, что они равновероятны по знаку и подчиняются закону нормального распределения, согласно которому вероятность появления крупных ошибок меньше, чем мелких.

*Промахи* — это грубые ошибки, вызванные нарушением условий эксперимента или небрежностью в работе. Например, в ходе опыта самопроизвольно изменялось сетевое напряжение, тогда как требовалось его постоянство. Или по шкале прибора сделан отсчет 1,1, тогда как стрелка показывала 1,01. Результаты с грубыми ошибками в процессе обработки при наличии обоснований отбрасывают.

Любая ошибка может выражаться в абсолютных единицах (г, см, град и т. д.) и в относительных (доли, единицы, проценты). В первом случае она называется абсолютной. Относительная ошибка — это отношение абсолютной ошибки к истинному или среднему значению измеряемой величины.

Относительная ошибка дает более наглядное представление о точности измерений, чем абсолютная. Например, при одинаковой абсолютной ошибке в 0,01 см точность измерения отрезка в 100 см выше, чем отрезка в 10 см,



так как относительные ошибки составят соответственно:  $(0,01/100) \cdot 100\% = 0,01\%$  и  $(0,01/10) \cdot 100\% = 0,1\%$ .

Качество измерений характеризуют точностью и правильностью результатов. Точность, или воспроизводимость, характеризуется величиной отклонений результатов повторных измерений относительно среднего значения измеряемой величины. Эти отклонения обуславливаются наличием случайных ошибок. Правильность характеризуется близостью значения измеряемой величины к ее действительному значению и определяется наличием систематических ошибок. Например, при взвешивании тела с фактической массой 5,0000 г получено 10 результатов, отличающихся от их среднего значения не более, чем на  $\pm 0,0001$  г, а сам средний результат составил 5,0243 г. Ясно, что воспроизводимость, то есть точность результатов взвешивания в данном случае высокая, но все они неправильные, поскольку сильно отличаются от фактической массы тела. Значит, давая малый разброс результатов, весы работают точно, но неправильно, так как вносят в результат систематическую ошибку в 0,0243 г, обусловленную, например, неравноплечностью коромысла.

Правильность результата, то есть наличие систематической ошибки, всегда нетрудно проверить, пользуясь стандартными или эталонными образцами. Этот прием широко используется в практике. Он позволяет находить поправки, с помощью которых можно получить правильные результаты на точно, но неправильно работающих средствах измерения.

Случайные ошибки, в отличие от систематических, исключить нельзя. Но, увеличивая количество измерений, можно уменьшить среднюю величину случайной ошибки и, в итоге, повысить точность результата измерений.

Действительно, при одном-двух измерениях не исключается возможность того, что они будут выполнены с большой ошибкой. При многократных же измерениях, согласно закону нормального распределения случайных величин, вероятность многократного появления крупных ошибок мала.

### ЭЛЕМЕНТАРНАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Чтобы получить результат, как можно более приближающийся к действительному значению определяемой величины, измерения выполняют многократно и из них находят среднее арифметическое  $\bar{a}$  от всех (за исключением промахов) измерений  $a_1, a_2, \dots, a_n$ , которое и принимают за фактическое значение измеряемой величины  $X$ :

$$X = \bar{a} = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n}.$$

Поскольку эта величина приближительная, следует охарактеризовать ее точность. В качестве характеристики точности в простейших случаях пользуются величиной средней ошибки  $\Delta\bar{a}$  или относительной ошибки  $\varepsilon$ :

$$\Delta\bar{a} = \frac{\sum |\Delta a_i|}{n}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n,$$

где  $\Delta a_i = \bar{a} - a_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ ,  $\varepsilon = \Delta\bar{a}/\bar{a}$ .

Окончательный результат записывают в виде:  $X = \bar{a} \pm \Delta\bar{a}$  или  $X = \bar{a}$  при  $\varepsilon = \pm \dots$

Когда определяемая величина является функцией не одной, а нескольких измеряемых величин, то есть  $Y = f(a, b, k)$ , то и ошибка определения этой величины является функцией ошибок измерения составляющих величин:  $\Delta Y = f(\Delta a, \Delta b, \dots, \Delta k)$ .

Так как ошибки несоизмеримо меньше самих измеряемых величин, можно заменить их разности дифференциалами. Тогда:

$$dY = f'_a(a, b, \dots, k) da + f'_b(a, b, \dots, k) db + \dots f'_k(a, b, \dots, k) dk,$$

где  $f'_a, f'_b, \dots, f'_k$  — частные производные от  $Y$  по  $a, b, k$ .

Переходя от абсолютной погрешности к относительной, получаем:

$$\frac{dY}{Y} = \frac{f'_a(a, b, \dots, k)}{f(a, b, \dots, k)} da + \frac{f'_b(a, b, \dots, k)}{f(a, b, \dots, k)} db + \dots \frac{f'_k(a, b, \dots, k)}{f(a, b, \dots, k)} dk$$

или  $d \ln Y = d \ln f(a, b, \dots, k)$ .

Таким образом, для расчета относительной ошибки результата, являющегося функцией нескольких измеряемых величин, необходимо взять натуральный логарифм от выражения этой функции и продифференцировать его по измеренным величинам, рассматривая их как переменные.

Например, для функции вида

$$Y = k \frac{A^a \cdot B^b}{C^c \cdot P^p},$$

где  $k, a, b, c, p$  — постоянные, а  $A, B, C, P$  — измеряемые величины, расчетное уравнение для определения относительной ошибки получится следующим образом:

$$\ln Y = \ln k + a \ln A + b \ln B - c \ln C - p \ln P.$$

После дифференцирования с подстановкой  $\Delta$  вместо  $d$ :

$$\frac{\Delta Y}{Y} = a \frac{\Delta A}{A} + b \frac{\Delta B}{B} - c \frac{\Delta C}{C} - p \frac{\Delta P}{P}.$$

За неизвестностью знаков ошибок, а также для учета возможности максимальных результирующих ошибок в случае совпадения этих знаков, их принимают одинаковыми. Поэтому окончательное уравнение для расчета относительной результирующей ошибки имеет вид:

$$\frac{\Delta Y}{Y} = a \frac{\Delta A}{A} + b \frac{\Delta B}{B} + c \frac{\Delta C}{C} + p \frac{\Delta P}{P}.$$

Аналогичным образом выводят уравнения для расчета относительных ошибок других функций:

$$Y = A + B \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\Delta A + \Delta B}{A + B},$$

$$Y = A - B \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\Delta A + \Delta B}{A - B},$$

$$Y = AB \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \ln A \Delta B + B \frac{\Delta A}{A},$$

$$Y = \ln A \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\Delta A}{A \ln A}.$$

При определении молекулярной массы  $M$  вещества криоскопическим методом пользуются уравнением:

$$M = \frac{K \cdot m_1}{m_2 (T_1 - T_2)} 1000,$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — навески растворенного вещества и растворителя;  $T_1$  и  $T_2$  — температура замерзания растворителя и раствора;  $K$  — криоскопическая постоянная.

Пусть  $m_1 = 1,0000$  г,  $m_2 = 50,00$  г,  $T_1 = 1,207^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 1,000^\circ\text{C}$ ,  $K = 1,86$ ,  $\Delta m_1 = \pm 0,0002$ ,  $\Delta m_2 = \pm 0,05$ ,  $\Delta T_1 = \Delta T_2 = \pm 0,003$  град.

Тогда относительная погрешность определения молекулярной массы:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta m_2}{m_2} + \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{T_1 - T_2} = \frac{0,0002}{1,0000} + \frac{0,005}{50,00} + \\ &+ \frac{0,003 + 0,003}{0,207} = 0,0002 + 0,001 + 0,029 = 0,0302 \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta M}{M} = 0,030.$$

Из расчета следует, что относительная погрешность определения молекулярной массы криоскопическим методом не зависит от абсолютной величины молекулярной массы, и наибольшую погрешность дает определение разности температур замерзания. Поэтому для повышения точности анализа следует повышать точность измерения  $\Delta T$ .

Рассмотренная методика расчета позволяет определить максимальную относительную ошибку конечного результата, то есть при предположении, что все ошибки измерения величин, составляющих искомую величину, имеют одинаковый знак, она позволяет ориентировочно судить о качестве выполненных измерений. Однако теория ошибок располагает аппаратом, позволяющим давать более точную и строгую оценку надежности получаемых результатов или применяемых методов исследования.

## ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Наиболее выразительная, информативная и удобная форма представления экспериментальных данных — графическая. При этом чаще используется прямоугольная система координат. По оси абсцисс откладываются значения независимой переменной, а по оси ординат — значения функции этой переменной.

Построение графика начинают с выбора его размеров и масштаба координатных осей. Вначале по наименьшему и наибольшему значениям откладываемых по осям величин находят интервалы их изменения и подбирают площадь, достаточную для размещения этих интервалов. Очевидно, что в целях сокращения неиспользуемой площади графика не следует начинать ось с нуля, когда откладываемая величина известна не с нулевого значения.

Масштаб подбирают удобным для работы, то есть выбирают удобную единицу длины по оси графика, например, 0,5 см или 1 см, и присваивают ей удобное для работы число единиц откладываемой величины. Например, 1 см по оси соответствует 0,2; 0,5; 1; 2,5 или 10 единицам, но не 0,17; 0,54; 1,3; 2,48 и т. д.

Соотношение масштабов той и другой оси должно быть таким, чтобы прямые или имеющие малую кривизну кривые располагались на графике примерно под углом  $45^\circ$  к оси абсцисс. Подобное расположение обеспечивает наибольшую точность данных, когда их берут с графика (например, калибровочного).

На обе оси графика наносят равномерные цифровые шкалы. Их оцифровка также должна выполняться удобными для работы цифрами и проставляться не слишком часто и не слишком редко. В конце каждой оси должны находиться условное обозначение откладываемой величины и ее размерность, например: С, %. При отсутствии общепринятого обозначения вдоль оси пишут название и размерность этой величины. Если измеряемые величины выражаются многоразрядными цифрами, то их записывают через множитель  $10^{\pm n}$ , который ставят рядом с условным обозначением или названием этих величин, например:  $d \cdot 10^{-6}$ .

Экспериментальные точки наносят на поле графика без написания их координат на поле и на осях. Координаты точек определяются оцифровкой шкал и положением точек на графике. Во избежание путаницы в экспериментальных точках при нанесении на один график нескольких зависимостей, а также путаницы за счет случайно или неверно нанесенных точек и помарок, каждую действительную точку обводят кружком, треугольником или другой фигуркой.

По проставленным точкам строят линию — функциональную зависимость. Так как случайные ошибки неизбежны, точки могут располагаться на графике с некоторым разбросом. Поэтому линию проводят так, чтобы она проходила возможно ближе ко всем точкам, а точки располагались по возможности равномерно и симметрично около линии. Построение графика есть графическое усреднение экспериментальных данных, и поэтому не следует вести линию непосредственно через отклоняющиеся точки или очень близко к ним. Это приведет к появлению неровностей на линии, она перестанет служить средством усреднения. Обычно прямые строят с помощью линейки, а плавные кривые — с помощью лекал.

На поле и осях графика не должно быть лишних надписей и цифровых сносок. Подпись к рисунку должна содержать номер рисунка, название зависимости и расшифровку условных обозначений графика. Если рисунок один, пишется слово «рис.» без номера.

В прилагаемом примере неправильного оформления графика допущены следующие ошибки (см. рис. 1).

1. Неверный выбор начала координат, наличие неиспользованной площади графика.

2. Неудачный выбор соотношения осевых масштабов, в результате чего наклон кривых очень мал.

3. Отсутствие масштабной единицы на оси ординат, неравномерная разметка оси, неудобная громоздкая и нерегулярная оцифровка.

4. Нерегулярная и слишком тесная оцифровка оси абсцисс.

5. Отсутствие символа удельной электропроводности или наименования откладываемой на оси ординат величины.

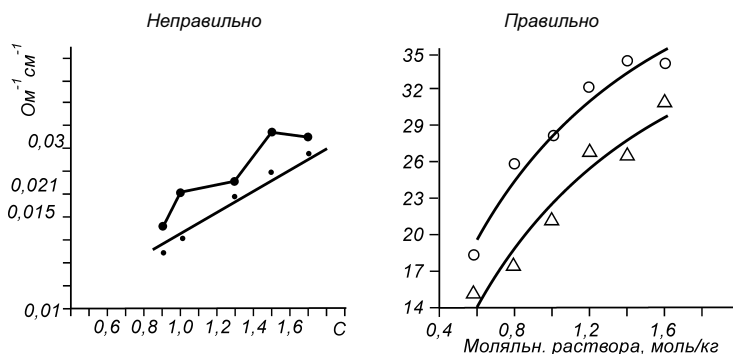


Рис. 1

Пример неверного и правильного оформления графика

6. Неопределенность знака  $C$  и отсутствие размерности на оси абсцисс.

7. Отсутствие фигур, обозначающих точки графика.

8. Неверно проведена верхняя линия графика: вместо ломаной следовало провести плавную кривую.

9. Неверно проведена нижняя линия графика: слева точки оказались под линией, а справа — над ней, тогда как на всем протяжении линия должна проходить между точками.

10. Излишние надписи на поле графика.

11. Неполная подпись к рисунку.

12. Отсутствие слова «рис.» и номера рисунка.

## СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

В заключение следует остановиться на вопросе о построении и содержании отчета.

Отчет является документом, по которому судят о характере работы, о качестве ее выполнения и об уровне квалификации исполнителя. Уровень квалификации проявляется в том, как исполнитель формулирует поставленные перед собой задачи, как понимает и использует теоретический материал, насколько правильно, немногословно и логически последовательно излагает экспериментальную часть работы, каким образом анализирует и оценивает полученные результаты, какие делает выводы.

ды. Отсюда следует, что отчет об учебной работе должен служить средством развития у студента навыков по глубокому осмыслению выполняемых заданий и умения выражать свои суждения научным языком.

По этой причине составление отчета должно выполняться с соблюдением определенного порядка его построения. В отчете обязательны формулировка цели, описание основных положений теории, краткое изложение существа экспериментальной части, обработка и анализ полученных данных в связи с поставленной целью, оценка их качества, выводы.

Формулирование цели — ответственная задача, поскольку вся работа и отчет о ней должны выполняться в строгом соответствии с целью. В учебной работе целесообразно формулировать цель так, чтобы были видны тема или направление работы в целом и конкретная задача. Например, в работе «Криоскопия» нельзя писать: «Изучение свойств разбавленных растворов», поскольку такая запись цели неопределенна и не точна. Правильнее записать: «Ознакомиться с криоскопическим методом исследования и на его основе определить молярную массу исследуемого вещества и идентифицировать его».

В описании теоретической части должны содержаться определение изучаемого явления, метода или закона, известные для него зависимости, соотношения, особенности, а также его значение для науки и практики. Теоретический материал должен излагаться в строгом соответствии с целью. Например, в работе «Криоскопия» следует писать не о растворах вообще, как нередко и ошибочно делают студенты, а непосредственно о криоскопическом методе исследования в связи со свойствами растворов. Объем описания теоретической части не должен превышать 1 страницы. Такое ограничение объема текста должно побуждать автора отчета к выявлению и отбору из широко представленного в методическом руководстве материала самого существенного, способствуя тем самым развитию навыков работы с литературой и, в частности, умению разделять главное и второстепенное.



После освещения вопросов теории должно следовать описание экспериментальной части. Здесь обязательна короткая, в 2–3 фразы, формулировка сути работы. То есть несколькими словами, без подробностей, должно быть сказано, на чем основано достижение поставленной цели. Выработка короткой формулировки существа работы полезна до начала ее выполнения, поскольку требует усилий по осмыслению всех предстоящих действий и поэтому позволяет выполнять работу с полным знанием дела. Суть работы «Криоскопия», например, можно выразить так: «Определение молярной массы криоскопическим методом основано на том, что определяется разность температур замерзания растворителя и раствора, содержащего точную навеску исследуемого вещества, с последующим расчетом по формуле...»

За изложением существа работы должно следовать описание важнейших условий эксперимента, результаты наблюдений и расчетов. Полезно выделить их заголовком: «Условия работы, результаты наблюдений и расчетов». В расчетах должны быть отображены все рабочие формулы с подставленными в них цифрами. Подобные записи приучают исполнителя к корректности, вырабатывают привычку к соблюдению порядка и последовательности работы. Кроме того, в этом случае обеспечивается возможность быстро проверить весь ход вычислений, облегчается поиск ошибок.

Обязательно упорядочение всего цифрового материала в форме таблиц. Это облегчает его учет, проверку, анализ и использование. При наличии зависимостей между какими-то показателями следует построить графики, выражающие эти зависимости.

Конечные результаты в обязательном порядке подлежат оценке на достоверность на основе математических методов обработки экспериментальных данных.

Закljučают отчет выводами или заключением. Выводы формулируют кратко в точном соответствии с целью работы. Например: «Молярная масса исследуемого вещества составляет  $178,5 \pm 1,3$  г/моль. Это глюкоза, так как полученная цифра более близка к молярной массе глюкозы, чем сахарозы».



## ГЛАВА ВТОРАЯ

# ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

---

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

---

### ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика изучает процессы взаимного превращения разных видов энергии.

#### ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

*Термодинамической системой* называется тело или совокупность тел, находящихся во взаимодействии и условно обособленных от окружающей среды.

Системы, обменивающиеся с окружающей средой и веществом и энергией, называют *открытыми* системами. Системы, обменивающиеся только энергией, называют *закрытыми*. Системы, не обменивающиеся ни веществом, ни энергией, называют *изолированными*.

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует ее *состояние*.

Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами и функциями.

К *параметрам состояния* относят переменные величины, которые непосредственно могут быть заданы и измерены: температура  $T$ , объем  $V$ , давление  $P$ . Уравнение, описывающее взаимосвязь параметров состояния, называется уравнением состояния. Так, для идеального газа применимо уравнение состояния Менделеева–Клапейрона:

$$pV = \nu RT,$$

где  $\nu$  — количество газа;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

К *термодинамическим функциям* относят переменные величины, зависящие от параметров состояния, которые не могут быть непосредственно измерены. Их делят на *функции процесса*: теплота  $Q$  и механическая работа  $A$ , и *функции состояния*: внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$ , изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса)  $G$  и изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца)  $F$ .

*Термодинамическим процессом* называется всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного термодинамического параметра.

Изменение функций состояния не зависит от пути и способа проведения процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Изменение функций процесса зависит от того, при каких условиях и каким путем протекает процесс.

Термодинамика базируется на двух фундаментальных законах (началах), являющихся всеобщими законами природы. Они не могут быть выведены, но и не могут быть отвергнуты, поэтому рассматриваются как постулаты.

### ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики — это закон сохранения энергии в изолированной системе.

*Теплота  $Q$ , переданная системе, идет на увеличение ее внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение работы  $A$  системой против внешних сил:*

$$Q = \Delta U + A. \quad (2.1)$$

Для бесконечно малого изменения величин:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (2.2)$$

бесконечно малое изменение функций состояния принято обозначать буквой  $d$ , а функций процесса — буквой  $\delta$ .

*Внутренняя энергия* — это общий запас энергии системы, включающей кинетическую и потенциальную энергию частиц, входящих в систему. Абсолютную величину внутренней энергии системы определить невозможно, но можно определить ее изменение при переходе системы из начального состояния в конечное:

$$\int_{\text{нач}}^{\text{кон}} dU = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}} = \Delta U. \quad (2.3)$$

При увеличении внутренней энергии  $\Delta U > 0$ , при уменьшении  $\Delta U < 0$ .

*Работа процесса* — это энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии. В химической термодинамике обычно рассматривается работа расширения газа  $A = p \cdot \Delta V$ . Если система совершает работу, то величина  $A$  положительна, поскольку  $\Delta V = V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}} > 0$ .

Поскольку работа является функцией процесса, ее изменение:

$$\int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \delta A = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} P \cdot dV. \quad (2.4)$$

#### ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К РАЗЛИЧНЫМ ПРОЦЕССАМ

Для *изохорных* процессов, т. е. процессов, протекающих при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ,  $dV = 0$ ):

$$\delta Q_V = dU, \quad Q_V = \Delta U. \quad (2.5)$$

Для *изобарных* процессов, протекающих при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ,  $dp = 0$ ), выражение первого начала термодинамики можно преобразовать, если воспользоваться функцией состояния, называемой *энтальпией*  $H$ :

$$H = U + pV; \\ dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp, \quad (2.6)$$

при  $p = \text{const}$ ,  $dp = 0$ ,  $Vdp = 0$

$$\delta Q_P = dU + pdV = (dH - pdV) + pdV = dH, \\ Q_P = \Delta H. \quad (2.7)$$

Для *изотермических* процессов, протекающих при постоянной температуре ( $T = \text{const}$  и  $U = \text{const}$ ,  $dU = 0$ ):

$$\delta Q = \delta A, \quad Q = A. \quad (2.8)$$

Для *адиабатных* процессов, при которых нет теплообмена системы с окружающей средой ( $\delta Q = 0$ ):

$$\delta A = -dU, \quad A = -\Delta U. \quad (2.9)$$

## ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Второй закон термодинамики устанавливает критерии, позволяющие определить направление самопроизвольного протекания процессов.

Закон имеет несколько формулировок, был впервые сформулирован Клаузиусом: *невозможен самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему.*

*Самопроизвольными* называют процессы, которые протекают в системе без затраты энергии извне.

Различают необратимые и обратимые процессы. *Необратимые* процессы идут самопроизвольно лишь в одном направлении. После протекания этих процессов, сопровождающихся изменениями в системе и окружающей среде, невозможно вернуть одновременно и систему и окружающую среду в исходное состояние.

*Обратимыми* являются процессы, после которых систему и окружающую среду можно вернуть в исходное состояние.

Смысл второго закона термодинамики состоит в том, что любой самопроизвольный процесс протекает в направлении, при котором система из менее вероятного состояния переходит в более вероятное.

Иначе говоря, самопроизвольному протеканию процесса способствует увеличение неупорядоченности в системе.

Для характеристики меры *неупорядоченности* используется термодинамическая функция, называемая *энтропией*  $S$ .

Энтропия связана с *термодинамической вероятностью* системы формулой Больцмана:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (2.10)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Под термодинамической вероятностью  $W$  понимают число микросостояний, с помощью которых можно осуществить данное макросостояние. Чтобы определить термодинамическую вероятность системы, необходимо найти число различных вариантов положений всех частиц системы в пространстве.

Чем больше  $W$ , тем хаотичнее система, тем больше величина энтропии. Нагревание вещества приводит к уве-

личению энтропии, а охлаждение — к уменьшению. При приближении к абсолютному нулю ( $-273^{\circ}\text{C}$ ) энтропия стремится к нулю, что позволяет определять абсолютные значения энтропии различных веществ. Абсолютные энтропии простых и сложных веществ при стандартных условиях  $S_{298}^0$  приводятся в таблицах [1].

Увеличение энтропии  $\Delta S$  при протекании процесса должно превышать или быть равным отношению количества теплоты  $Q$ , переданного системе, к температуре  $T$ , при которой теплота передается:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}; \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.11)$$

Уравнение (2.11) представляет собой математическое выражение *второго начала термодинамики*. В этом уравнении знак неравенства относится к необратимым самопроизвольным процессам, а знак равенства — к обратимым процессам.

#### ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

В соответствии с уравнением (2.11), изменение энтропии при обратимом переходе системы из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{Q}{T}. \quad (2.12)$$

**1. Фазовые переходы.** Фазовые переходы сопровождаются определенным тепловым эффектом, который называется теплотой фазового перехода  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  и являются изотермическими процессами ( $T_{\text{ф.п.}} = \text{const}$ ). Для фазового перехода одного моля вещества изменение энтропии равно:

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (2.13)$$

Энтропия увеличивается при плавлении, так как разрушается упорядоченная кристаллическая решетка, при испарении жидкости и при сублимации вещества. Противоположные процессы: кристаллизация, конденсация и десублимация, сопровождаются уменьшением неупорядоченности в системе, а следовательно, уменьшением энтропии.

**2. Изменение температуры.** При изменении температуры вещества от  $T_1$  до  $T_2$  при постоянном давлении изменение энтропии определяется по формуле:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}, \quad (2.14)$$

если принять  $C_p = \text{const}$ , то

$$\Delta S = C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.15)$$

Для изохорных процессов:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}, \quad (2.16)$$

при  $C_V = \text{const}$

$$\Delta S = C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.17)$$

**3. Химические реакции.** Изменение стандартной энтропии  $\Delta S_{298}^0$  при протекании химической реакции можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum \left( \nu_i \cdot S_{i,298}^0 \right)_{\text{прод}} - \sum \left( \nu_i \cdot S_{i,298}^0 \right)_{\text{исх}}. \quad (2.18)$$

*Стандартной энтропией*  $\Delta S_{298}^0$  называется энтропия 1 моля вещества в его стандартном состоянии. Абсолютные значения стандартных энтропий многих простых и сложных веществ приводятся в справочных термодинамических таблицах [1]. Поскольку наиболее хаотичной формой вещества является газообразное состояние, если в результате протекания химической реакции увеличивается число молей газов в системе, то хаотичность, а следовательно, энтропия системы возрастает.

#### УСЛОВИЯ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССОВ

**1. Процессы, протекающие в изолированной системе.** Подставляя в уравнение второго начала термодинамики (2.11) величину  $Q$  из уравнения первого начала (2.2), получим объединенное выражение

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (2.19)$$

Учитывая, что внутренняя энергия и объем изолированной системы постоянны,  $dU = 0$  и  $dV = 0$ , получим:

$$dS \geq 0. \quad (2.20)$$

Знак неравенства относится к необратимым процессам.

*В изолированной системе самопроизвольно протекают процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии. При достижении максимального для данных условий значения энтропии в системе установится состояние равновесия ( $dS = 0$ ).*

Таким образом, изменение энтропии является критерием самопроизвольной реакции, протекающей в изолированной системе:

если  $\Delta S > 0$  — в системе самопроизвольно протекает прямая реакция;

если  $\Delta S = 0$  — система находится в состоянии равновесия;

если  $\Delta S < 0$  — в системе протекает обратная реакция.

**2. Процессы, протекающие при постоянных объеме и температуре.** Для таких процессов критерием направленности процесса является изменение термодинамической функции  $F$ , называемой *изохорно-изотермическим потенциалом* или *свободной энергией Гельмгольца*:

$$F = U - TS. \quad (2.21)$$

Продифференцируем уравнение (2.21):

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT. \quad (2.22)$$

Найдем из (2.22) величину  $dU$  и подставим в объединенное уравнение I и II начал термодинамики (2.19):

$$TdS \geq dF + TdS + SdT + pdV. \quad (2.23)$$

При постоянных объеме и температуре  $dV = 0$ ,  $dT = 0$ , тогда

$$dF \leq 0. \quad (2.24)$$

*При постоянных объеме и температуре самопроизвольно могут протекать процессы, сопровождающиеся уменьшением изохорно-изотермического потенциала. При достижении минимального при данных условиях значения  $F$  в системе устанавливается равновесие.*



Таким образом, по знаку  $\Delta F$  в системе можно определить направление процесса.

**3. Процессы, протекающие при постоянных давлении и температуре.** Для выяснения возможности протекания изобарно-изотермических процессов применяется термодинамическая функция  $G$ , называемая *свободной энергией Гиббса* или *изобарно-изотермическим потенциалом*:

$$G = H - TS. \quad (2.25)$$

Продифференцируем это выражение, учитывая уравнение (2.6):

$$dG = dU + pdV + VdP - TdS - SdT. \quad (2.26)$$

Найдем из уравнения (2.26) величину  $dU$  и подставим в (2.19):

$$dG \leq Vdp - SdT. \quad (2.27)$$

При постоянных давлении и температуре:  $dp = dT = 0$ :

$$dG \leq 0. \quad (2.28)$$

*При постоянных давлении и температуре самопроизвольно могут протекать процессы, сопровождающиеся уменьшением изобарно-изотермического потенциала. Когда  $G$  достигнет минимального при данных условиях значения, в системе установится равновесие  $dG = 0$ .*

Таким образом, рассчитав  $\Delta G$  химической реакции, не проводя эксперимента, можно дать ответ о принципиальной возможности ее протекания:

$\Delta G < 0$  — в системе самопроизвольно протекает реакция в прямом направлении;

$\Delta G = 0$  — в системе установилось равновесие;

$\Delta G > 0$  — в системе самопроизвольно протекает реакция в обратном направлении.

Изменение свободной энергии Гиббса можно вычислить по формуле:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0, \quad (2.29)$$

предварительно определив тепловой эффект реакции  $\Delta H_T^0$  и изменение энтропии  $\Delta S_T^0$ .

### СВЯЗЬ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЕМ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА И КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ

Для реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре, связь между  $\Delta G^0$  и константой равновесия  $K_p$  выражается *уравнением изотермы химической реакции*.

Предположим, что реакция протекает в смеси идеальных газов  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ , взятых в произвольных неравновесных количествах, которым соответствуют парциальные давления  $P'_A$ ,  $P'_B$ ,  $P'_C$  и  $P'_D$ :



Уравнение изотермы для данного случая имеет вид:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{(P'_D)^{\nu_4} \cdot (P'_C)^{\nu_3}}{(P'_A)^{\nu_1} \cdot (P'_B)^{\nu_2}}. \quad (2.30)$$

При протекании химической реакции через некоторое время наступит момент, когда скорости прямой и обратной реакций станут равными. Это означает, что система достигла равновесного состояния. При наступлении химического равновесия количество всех веществ  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  не будет изменяться во времени.

Поскольку в момент равновесия  $\Delta G_T = 0$ , получим уравнение изотермы для условий равновесия:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{P_{D,\text{равн}}^{\nu_4} \cdot P_{C,\text{равн}}^{\nu_3}}{P_{A,\text{равн}}^{\nu_1} \cdot P_{B,\text{равн}}^{\nu_2}}. \quad (2.31)$$

Обозначим:

$$\frac{P_{D,\text{равн}}^{\nu_4} \cdot P_{C,\text{равн}}^{\nu_3}}{P_{A,\text{равн}}^{\nu_1} \cdot P_{B,\text{равн}}^{\nu_2}} = K_p, \quad (2.32)$$

тогда

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p. \quad (2.33)$$

Величина  $K_p$ , постоянная для данной реакции при данной температуре, называется *константой равновесия химической реакции*.

Выражение (2.32) связывает равновесные парциальные давления ( $P_{i,\text{равн}}$ ) веществ, участвующих в реакции, и носит название *закона действия масс*.

Выражение (2.33) позволяет вычислить константу равновесия химической реакции, пользуясь термодинамическими таблицами [1]:

$$K_P = \exp \left( -\frac{\Delta G_T^0}{RT} \right). \quad (2.34)$$

Зная  $K_P$ , можно рассчитать выход нужного продукта реакции. Большая величина  $K_P$  означает, что в равновесной смеси продуктов реакции значительно больше, чем исходных веществ. В этом случае говорят, что равновесие реакции сдвинуто в сторону продуктов реакции. Соответственно, при малых значениях  $K_P$  прямая реакция протекает в незначительной степени, равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ.

#### ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением изобары химической реакции:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (2.35)$$

С помощью этого уравнения можно оценить зависимость константы равновесия от температуры. Если  $\Delta H^0 > 0$  (реакция эндотермическая), то температурный коэффициент константы равновесия тоже положителен:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} > 0.$$

Это означает, что с ростом температуры константа равновесия эндотермической реакции всегда увеличивается и равновесие сдвигается в сторону прямой реакции.

Если  $\Delta H^0 < 0$ , то

$$\frac{d \ln K_P}{dT} < 0,$$

с ростом температуры  $K_P$  уменьшается и равновесие сдвигается в сторону исходных веществ.

Для того чтобы производить расчеты с помощью уравнения изобары, его необходимо проинтегрировать:

$$\int d \ln K_P = \int \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT. \quad (2.36)$$

В небольшом интервале температур можно считать тепловой эффект  $\Delta H^0$  не зависящим от температуры, тогда:

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const.} \quad (2.37)$$

Согласно уравнению (2.37), зависимость  $\ln K_P$  от  $1/T$  выражается прямой линией (рис. 2), тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен

$$\left( -\frac{\Delta H^0}{R} \right).$$

Таким образом, можно графически определить тепловой эффект реакции  $\Delta H^0 = -R \text{tg} \alpha$ , либо константу равновесия при какой-либо температуре.

Интегрирование уравнения (2.36) в пределах от  $K_{P,1}$  при  $T_1$  до  $K_{P,2}$  при  $T_2$  приводит к выражению:

$$\ln \frac{K_{P,2}}{K_{P,1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (2.38)$$

Выражение (2.38) позволяет вычислить константу равновесия при одной температуре, если известны константа равновесия при другой температуре и тепловой эффект реакции. Можно также рассчитать тепловой эффект реакции, если известны константы равновесия изучаемой реакции при различных температурах.

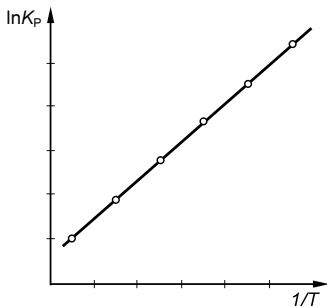


Рис. 2  
Зависимость  $\ln K_P$   
от температуры

## ТЕРМОХИМИЯ.

### ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

*Термохимия* — раздел физической химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и физико-химических процессов: кристаллизации, гидратации, растворения и др.

*Тепловым эффектом* называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при протекании химической реакции. При этом должно соблюдаться условие, чтобы система не совершала никакой работы, кроме расширения.

Если теплота поглощается системой, т. е. процесс является эндотермическим, величина  $Q$  берется со знаком «плюс». В случае выделения тепла (экзотермический процесс), величина  $Q$  берется со знаком «минус».

Согласно уравнениям (2.5) и (2.7), тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме, равен изменению внутренней энергии, его принято обозначать  $\Delta U$ . Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении (в открытых колбах, сосудах), равен изменению энтальпии и обозначается  $\Delta H$ .

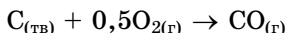
### ЗАКОН ГЕССА

Для двух практически важных процессов — изохорного и изобарного — *теплота* процесса равна изменению функций состояния и приобретает свойства функций состояния, т. е. она *не зависит от пути протекания процесса, а определяется начальным и конечным состояниями системы*.

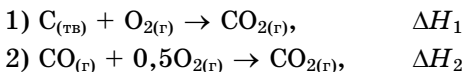
Это положение является основным постулатом термохимии, сформулированным в 1840 г. русским химиком Г. И. Гессом и называемым *законом Гесса*.

Закон Гесса позволяет вычислить тепловой эффект реакции, если по каким-либо причинам его невозможно определить экспериментально.

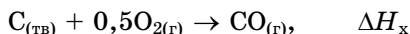
Например, непосредственно измерить тепловой эффект реакции



не удастся, поскольку при сжигании твердого углерода наряду с CO всегда образуется CO<sub>2</sub>. Однако тепловой эффект данной реакции  $\Delta H_x$  можно рассчитать, измерив его для двух других реакций:



Вычитая из первого уравнения второе, получим искомое уравнение:



В соответствии с законом Гесса:

$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2.$$

#### СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА ГЕССА

Из закона Гесса вытекают два следствия, которые позволяют определить тепловые эффекты химических реакций, не прибегая к измерениям.

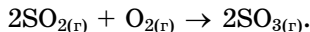
*Первое следствие из закона Гесса:* тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях равен сумме стандартных теплот образования продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты, минус стандартные теплоты образования исходных веществ, умноженные на соответствующие коэффициенты.

$$\Delta H_{\text{реак}}^0 = \sum \left( \nu_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0 \right)_{\text{прод}} - \sum \left( \nu_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0 \right)_{\text{исх}} \quad (2.39)$$

*Теплотой образования  $\Delta H_f$  сложного вещества* называется тепловой эффект реакции образования 1 моля данного вещества из простых. Теплоты образования простых веществ равны нулю ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и др.).

Теплоты образования  $\Delta H_{f,298}^0$  многочисленных соединений при стандартных условиях: давлении 1 атм ( $1,013 \cdot 10^5$  Па) и температуре  $25^\circ\text{C}$  (298 К), приводятся в термодинамических таблицах [1].

Допустим, в системе при постоянном давлении протекает реакция:



Необходимо рассчитать тепловой эффект данной реакции при  $25^\circ\text{C}$ . Исходя из уравнения (2.39)

$$\Delta H^0 = 2 \cdot \Delta H_{f,298,\text{SO}_3(\text{г})}^0 - 2 \cdot \Delta H_{f,298,\text{SO}_2(\text{г})}^0 - \Delta H_{f,298,\text{O}_2(\text{г})}^0,$$

$$\Delta H^0 = 2 \cdot (-396,1) - 2 \cdot 296,9 = -198,4 \text{ кДж/моль}.$$

Как уже отмечалось, реакции, протекающие с поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$  или  $\Delta U > 0$ ), называются *эндотермическими*. Реакции, сопровождающиеся выделением

теплоты ( $\Delta H < 0$  или  $\Delta U < 0$ ), называются *экзотермическими*.

*Второе следствие из закона Гесса:* тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях равен сумме стандартных теплот сгорания исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты, минус теплоты сгорания продуктов реакции, умноженные на соответствующие коэффициенты

$$\Delta H_{\text{реак}}^0 = \sum \left( \nu_i \cdot \Delta H_{\text{сгор},i}^0 \right)_{\text{исх}} - \sum \left( \nu_i \cdot \Delta H_{\text{сгор},i}^0 \right)_{\text{прод}}. \quad (2.40)$$

Теплотой сгорания  $\Delta H_{\text{сгор}}$  называют тепловой эффект реакции сгорания 1 моля данного вещества с образованием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  и др.

Значения стандартных теплот сгорания  $\Delta H_{\text{сгор}}$  также приводятся в справочных таблицах [1].

Зная тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении  $\Delta H$ , можно вычислить тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме  $\Delta U$ :

$$\Delta U = \Delta H - \Delta \nu RT, \quad (2.41)$$

где  $\Delta \nu$  — изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания химической реакции

$$\Delta \nu = \sum \nu_{i,\text{прод}} - \sum \nu_{i,\text{исх}}.$$

#### ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. УРАВНЕНИЕ КИРХГОФА

Для вычисления теплового эффекта процесса, протекающего при температуре, отличной от стандартной, необходимо знать зависимость теплового эффекта от температуры.

*Теплоемкостью*  $c$  называют количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г (удельная теплоемкость) или 1 моля (молярная теплоемкость) вещества на 1 К.

$$c = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (2.42)$$

Теплоемкость твердых, жидких и газообразных веществ увеличивается при повышении температуры.

Различают *истинную* теплоемкость, т. е. теплоемкость при данной температуре

$$c = \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.43)$$

и *среднюю* теплоемкость

$$\bar{c} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \quad (2.44)$$

соответствующую конечному интервалу температур. Если этот интервал невелик, теплоемкость можно считать не зависящей от температуры.

В зависимости от условий нагревания теплоемкость может быть *изобарной*  $c_p$  и *изохорной*  $c_v$ :

$$c_p = \frac{dH}{dT}, \quad (2.45)$$

$$c_v = \frac{dU}{dT}. \quad (2.46)$$

Для выяснения зависимости теплового эффекта от температуры продифференцируем уравнение (2.7):

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1,$$

учитывая уравнение (2.45):

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \left( \frac{dH_2}{dT} \right) - \left( \frac{dH_1}{dT} \right) = c_{p2} - c_{p1} = \Delta c. \quad (2.47)$$

Уравнение (2.47) называется *уравнением Кирхгофа*. В этом уравнении величина  $\Delta c_p$  — это разность молярных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Для вычисления теплового эффекта реакции при заданной температуре  $T$ , необходимо проинтегрировать уравнение Кирхгофа:

$$\int_{298}^T d(\Delta H) = \int_{298}^T \Delta c_p dT, \quad (2.48)$$



$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT. \quad (2.49)$$

При использовании истинных теплоемкостей необходимо знать зависимость теплоемкости от температуры.

В широком интервале температур зависимость теплоемкости веществ от температуры выражается в виде эмпирических уравнений:

$$c_p = a + bT + \frac{c'}{T^2} + c \cdot T^2. \quad (2.50)$$

В этом случае по справочным таблицам [1] находятся коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c'$ ,  $c$  для продуктов реакции и исходных веществ, вычисляются  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c'$  и  $\Delta c$ , как суммы соответствующих величин для продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты минус соответствующие значения для исходных веществ. Далее зависимость

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c'}{T^2} + \Delta c \cdot T^2 \quad (2.51)$$

подставляют под знак интеграла в уравнение (2.48) и производят расчет  $\Delta H_T$  в соответствии с правилами интегрирования.

При использовании средних теплоемкостей  $\bar{c}_p$ , которые также имеются в таблицах [1], величина  $\Delta \bar{c}_p$  является постоянной и может быть вынесена из-под знака интеграла:

$$\int_{298}^T d(\Delta H) = \Delta \bar{c}_p \int_{298}^T dT, \quad (2.52)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{c}_p (T - 298). \quad (2.53)$$

Соответственно, для процессов, протекающих при постоянном объеме, зависимость теплового эффекта от температуры описывается уравнением:

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_V \cdot dT. \quad (2.54)$$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ

Для определения тепловых эффектов процессов применяются калориметрические установки. Конструкция калориметрической установки зависит от особенностей изучаемого процесса. Простейшая калориметрическая установка представляет собой калориметрический стакан с крышкой, в которой закреплены термометр Бекмана и проволочная мешалка. Для уменьшения теплообмена с окружающей средой стакан помещен в более широкий сосуд для создания воздушной оболочки (рис. 3).

Такого типа калориметрические установки применяются для определения теплоемкостей веществ, теплот растворения солей, теплот разведения, нейтрализации и др.

Исследуемые вещества вносят в калориметрический стакан и о тепловом эффекте при их превращениях судят по изменению температуры в калориметрическом стакане. Изменение температуры  $\Delta T$  зависит не только от теплового эффекта процесса  $Q$ , протекающего в калориметре, но и от теплоемкости калориметрической системы  $C_K : Q = C_K \Delta T$ .

Поскольку процесс в калориметре протекает при постоянном давлении, тепловой эффект изучаемого процесса равен изменению энтальпии системы:  $Q_p = \Delta H$ . Величина теплового эффекта реакции в пересчете на 1 моль реагирующего вещества определяется из соотношений:

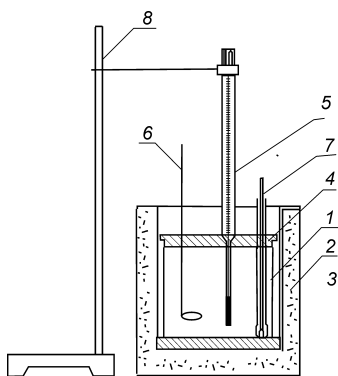


Рис. 3  
Схема калориметра

- 1 — калориметрический стакан;  
2 — термостат; 3 — подставка; 4 — крышка; 5 — термометр Бекмана;  
6 — мешалка; 7 — пипетка; 8 — штатив.

$$Q_P = C_K \Delta T = \nu \Delta H,$$

откуда

$$\Delta H = \frac{C_K \cdot \Delta T}{\nu}. \quad (2.55)$$

*Теплоемкостью*  $C_K$  калориметрической установки называют количество теплоты, необходимое для нагревания ее на один градус.

Теплоемкость калориметрической установки складывается из теплоемкостей жидкости и соприкасающихся с ней частей калориметра, участвующих в теплообмене: стакана, термометра, мешалки. Обычно значение  $C_K$  находят экспериментально, измеряя  $\Delta T$  какого-либо стандартного процесса, тепловой эффект которого заранее известен. Как правило, определение  $C_K$  основано на измерении теплового эффекта растворения хлорида калия в воде.

#### ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Перед началом эксперимента необходимо позаботиться о том, чтобы все составные части калориметрической установки и используемые реактивы имели одинаковую температуру.

На аналитических весах берут точную навеску сухой, тщательно измельченной соли  $KCl$  массой 1–2 г. Собирают калориметрическую установку и через отверстие в крышке с помощью цилиндра вливают в калориметрический стакан  $150 \text{ см}^3$  дистиллированной воды комнатной температуры. Перемешивая воду вертикальными движениями мешалки, добиваются установления равномерного изменения температуры в калориметре  $\sim 0,040$  град/мин. С этого момента производят 10–12 отсчетов по термометру Бекмана каждые 30 секунд с точностью до 0,005 град. На тридцатой секунде последнего отсчета, не меняя режима перемешивания, всыпают в калориметрический стакан взятую ранее навеску  $KCl$ .

Продолжают фиксировать показания термометра Бекмана через те же промежутки времени, производя еще 10–12 отсчетов.

### ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Экспериментальные данные представляют в виде таблицы 1:

Таблица 1

<i>Время от начала опыта, мин</i>	<i>Показания термометра Бекмана, град</i>
0	...
0,5	...

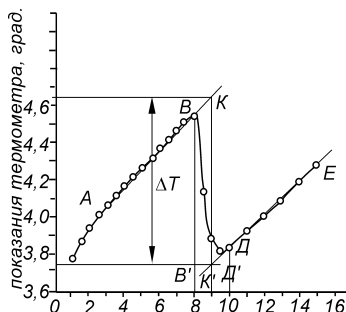
Подобные таблицы необходимо заполнять в дальнейшем при выполнении всех калориметрических опытов.

Для точного определения  $\Delta T$  было бы идеально, если бы перед началом исследуемого процесса и по его завершении температура в калориметрическом стакане оставалась постоянной:  $T_1$  до процесса и  $T_2$  после него. В реальных условиях температура калориметрической системы непрерывно изменяется как до, так и после процесса вследствие теплообмена с окружающей средой. Таким образом, при определении  $\Delta T$  необходимо внести поправку на теплообмен.

Весь опыт делят на три периода: 1) предварительный, продолжающийся не менее 5 минут; 2) главный — время протекания исследуемого процесса, с продолжительностью 2–3 минуты; 3) заключительный, продолжающийся также не менее 5 минут.

По экспериментальным данным строят график зависимости изменения температуры во времени (рис. 4).

На участке  $AB$  протекает внешний теплообмен, на который после точки  $B$  накладывается тепловой эффект изучаемого процесса. Участок  $DE$  характеризует внешний теплообмен после протекания процесса. Поскольку изменение температуры,



**Рис. 4**  
График изменения  
температуры во времени

вызванное теплообменом, линейно, то точка  $D$ , где кривая  $BD$  сопрягается с прямой  $DE$ , указывает на прекращение влияния изучаемого процесса на внешний теплообмен.

С некоторым допущением можно принять, что теплообмен, характеризуемый участком  $AB$ , продолжался в ходе изучаемого процесса от его начала до середины, а от середины до конца процесса теплообмен протекал со скоростью, характеризуемой участком  $DE$ . Продолжив отрезки  $AB$  и  $DE$  до пересечения с перпендикуляром  $KK'$ , восстановленным из середины отрезка  $B'D'$ , который отражает продолжительность главного процесса, находят поправки, обусловленные влиянием внешнего теплообмена на изучаемый процесс. Таким образом, находят  $\Delta T = KK'$ .

Постоянную калориметрической установки рассчитывают по уравнению:

$$C_K = \frac{\Delta H_m \cdot m(\text{KCl})}{\Delta T \cdot M(\text{KCl})}, \quad (2.56)$$

где  $\Delta H_m$  — интегральная теплота растворения  $\text{KCl}$  в воде, значение которой приводится в Приложении (табл. 4);  $m(\text{KCl})$  — навеска  $\text{KCl}$ , г;  $M(\text{KCl})$  — молярная масса  $\text{KCl}$ .

### *Работа 1.* **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ**

**Цель работы** — определение интегральной теплоты растворения соли в воде.

#### **КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

При растворении соли в воде протекают одновременно два процесса:

- 1) разрушение кристаллической решетки, это требует затрат энергии;
- 2) гидратация ионов — процесс, сопровождающийся выделением энергии.

В зависимости от соотношения тепловых эффектов этих процессов процесс растворения соли может быть как экзотермическим, так и эндотермическим.

Тепловой эффект, сопровождающий растворение 1 моля (или 1 г) твердого вещества в жидкости, называют моль-

ной (или удельной) теплотой растворения. Теплота растворения зависит от концентрации раствора.

Различают интегральную и дифференциальную теплоты растворения.

*Интегральной теплотой растворения  $\Delta H_m$*  называется тепловой эффект растворения 1 моля вещества в некотором количестве растворителя.

*Дифференциальной теплотой растворения* называется тепловой эффект, сопровождающий растворение 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя.

Интегральные теплоты растворения определяют экспериментально, дифференциальные теплоты находят расчетным путем.

**Приборы и реактивы:** калориметрическая установка; аналитические весы; мерный цилиндр на 250 см<sup>3</sup>; секундомер; хлорид калия; исследуемая соль: KNO<sub>3</sub>, KNCS, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (по указанию преподавателя); дистиллированная вода.

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

**1. Определение постоянной калориметрической установки.** Определяют константу калориметрической установки по теплоте растворения KCl, методика эксперимента описана выше. Освобождают калориметр от содержимого и подготавливают к следующему опыту.

**2. Определение интегральной теплоты растворения.** Проводят калориметрический опыт как при определении постоянной калориметрической установки, только вместо KCl в калориметрический стакан всыпают взятую ранее точную навеску сухой и тщательно измельченной исследуемой соли ( $m = 1-2$  г).

### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. Экспериментальные данные первого калориметрического опыта необходимо представить в виде таблицы 1.

2. По экспериментальным данным построить график зависимости изменения температуры во времени и определить  $\Delta T$ .

3. Рассчитать постоянную калориметрической установки  $C_K$  по формуле (2.56).

4. Экспериментальные данные второго калориметрического опыта представить в виде таблицы 1.

5. По экспериментальным данным второго опыта построить график изменения температуры во времени и определить  $\Delta T$ .

6. Интегральную теплоту растворения исследуемой соли рассчитать по формуле:

$$\Delta H_m = \frac{C_K \cdot \Delta T \cdot M_{\text{соли}}}{m_{\text{соли}}}.$$

7. Оценить погрешность полученного значения  $\Delta H_m$  по отношению к справочному.

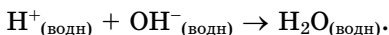
**Форма отчета.** Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицы экспериментальных данных, графики изменения температуры во времени (на миллиметровой бумаге), результаты расчета, оценку погрешности определения  $\Delta H_m$ , вывод по проделанной работе.

## *Работа 2.* **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ**

**Цель работы** — определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

### **КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

*Теплотой нейтрализации* называется количество тепла, которое выделяется при взаимодействии 1 моля кислоты с 1 молем основания. Установлено, что реакция нейтрализации 1 моля сильной одноосновной кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub> и т. п.) сильным основанием (KOH, NaOH и т. п.) в достаточно разбавленных водных растворах сопровождается одинаковым экзотермическим эффектом, который при 298 К равен -57,1 кДж/моль. Этот тепловой эффект отвечает реакции образования жидкой воды из ионов водорода и гидроксила



Чтобы правильно определить тепловой эффект реакции нейтрализации, следует учесть, что при вливании раствора сильной кислоты в раствор щелочи в калориметре кроме основного процесса, сопровождающегося тепловым эффектом  $\Delta H_{\text{нейтр.}}$ , протекает процесс разбавления кислоты водным раствором щелочи с тепловым эффектом  $\Delta H_1$  и процесс разбавления щелочи водным раствором кислоты с тепловым эффектом  $\Delta H_2$ .

Таким образом, измеренная опытным путем теплота процесса

$$\Delta H_{\text{изм}} = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_1 + \Delta H_2. \quad (2.57)$$

**Приборы и реактивы:** калориметрическая установка, аналитические весы, мерный цилиндр на 250 см<sup>3</sup>, мерная пипетка на 5 см<sup>3</sup>, секундомер, хлорид калия, раствор щелочи (KOH, NaOH)  $c = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, раствор сильной кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  $c = 2$  моль/дм<sup>3</sup>, дистиллированная вода.

#### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

**1. Определение теплоемкости калориметрической установки.** Определяют теплоемкость калориметрической установки  $C_K$  по теплоте растворения KCl в воде.

**2. Определение суммарной теплоты процессов, протекающих в калориметре  $\Delta H_{\text{изм.}}$**  Мерным цилиндром отмеряют и заливают в калориметрический стакан 150 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора щелочи. Собирают калориметрическую установку. Перемешивая раствор мешалкой, дожидаются замедления движения столбика ртути и приступают к отсчетам температуры через каждые 30 секунд. Производят 10–12 отсчетов и на тридцатой секунде последнего отсчета с помощью мерной пипетки осторожно вливают в калориметрический стакан 5 см<sup>3</sup> 2 моль/дм<sup>3</sup> раствора сильной кислоты. Продолжают фиксировать показания термометра, не меняя скорости перемешивания, производят еще 10–12 отсчетов через каждые 30 с. Выливают содержимое калориметрического стакана и подготавливают установку к следующему опыту.

**3. Определение теплоты процесса разбавления кислоты щелочью  $\Delta H_1$ .** При проведении калориметрического



опыта 5 см<sup>3</sup> раствора кислоты вливают в 150 см<sup>3</sup> водного раствора, т. е. разбавляют кислоту примерно в 30 раз, при этом выделяется некоторое количество теплоты, которое можно рассчитать, если известны интегральная теплота растворения кислоты в воде, или определить экспериментально. С этой целью калориметрический опыт проводят как при определении  $\Delta H_{\text{изм}}$ , только вместо раствора щелочи в калориметрический стакан заливается 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

**4. Определение теплоты процесса разбавления щелочи водным раствором кислоты  $\Delta H_2$ .** Так как объем щелочи велик и мало изменяется при вливании в него кислоты, величиной  $\Delta H_2$  можно пренебречь.

$$\Delta H_2 \approx 0.$$

#### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. По экспериментальным данным первого калориметрического опыта, представленным в виде таблицы 1, следует построить график зависимости изменения температуры во времени и определить  $\Delta T$ . Рассчитать постоянную калориметрической установки  $C_K$  по уравнению (2.56).

2. Экспериментальные данные второго калориметрического опыта представить в виде таблицы 1.

3. По экспериментальным данным таблицы построить график изменения температуры во времени и определить  $\Delta T$ .

4. Рассчитать величину  $\Delta H_{\text{изм}}$  по формуле:

$$\Delta H_{\text{изм}} = \frac{C_K \cdot \Delta T}{\nu_{\text{кислоты}}},$$

где  $\nu$  — количество кислоты, внесенной в калориметр, моль.

5. По экспериментальным данным третьего калориметрического опыта, представленным в виде таблицы 1, графически определить  $\Delta T_1$ .

6. Рассчитать величину  $\Delta H_1$  по формуле:

$$\Delta H_1 = \frac{C_K \cdot \Delta T_1}{\nu_{\text{кислоты}}}.$$

7. Теплоту нейтрализации вычислить по уравнению:

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = \Delta H_{\text{изм}} - \Delta H_1$$

и сравнить со справочным значением  $\Delta H_{\text{нейтр}}^0$ .

**Форма отчета.** Отчет должен содержать название работы и ее цель, краткие теоретические данные, порядок выполнения работы, таблицы экспериментальных данных трех калориметрических опытов, графики изменения температуры во времени, результаты расчета, выводы по проделанной работе.

### Работа 3.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

**Цель работы** — определение теплоты нейтрализации слабой кислоты сильным основанием и определение теплоты диссоциации слабого электролита.

### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Нейтрализация слабой кислоты сильным основанием сопровождается одновременно диссоциацией слабого электролита с тепловым эффектом  $\Delta H_{\text{дис}}$ . По закону Гесса теплота нейтрализации слабой кислоты сильным основанием  $\Delta H_{\text{слаб}}^{\text{нейтр}}$  отличается от теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием  $\Delta H_{\text{сильн}}^{\text{нейтр}}$  на величину теплоты диссоциации  $\Delta H_{\text{дис}}$ .

$$\Delta H_{\text{слаб}}^{\text{нейтр}} = \Delta H_{\text{сильн}}^{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{дис}}.$$

Теплота диссоциации складывается из теплот гидратации ионов и диссоциации и в зависимости от природы электролитов имеет различные величины и знак.

Определив опытным путем  $\Delta H_{\text{слаб}}^{\text{нейтр}}$  и зная теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием (работа 2), определяют теплоту диссоциации слабого электролита:

$$\Delta H_{\text{дис}} = \Delta H_{\text{слаб}}^{\text{нейтр}} - \Delta H_{\text{сильн}}^{\text{нейтр}}. \quad (2.58)$$

**Приборы и реактивы:** калориметрическая установка, аналитические весы, мерный цилиндр на 250 см<sup>3</sup>, мерная пипетка на 5 см<sup>3</sup>, секундомер, хлорид калия, раствор щелочи КОН  $c = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, раствор уксусной кислоты  $c = 2$  моль/дм<sup>3</sup>, дистиллированная вода.

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В данной работе предлагается определить теплоту нейтрализации уксусной кислоты раствором гидроксида калия. Последовательность выполнения работы та же, что и в работе 2.

### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Обработка экспериментальных данных трех калориметрических опытов аналогична описанной в работе 2 (п. 1–6).

Теплоту нейтрализации слабой кислоты сильным основанием необходимо рассчитать по формуле:

$$\Delta H_{\text{слаб}}^{\text{нейтр}} = \Delta H_{\text{изм}} - \Delta H_1.$$

Теплоту диссоциации уксусной кислоты следует рассчитывать по уравнению (2.58).

**Форма отчета.** Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицы экспериментальных данных, графики изменения температуры во времени, результаты расчета, выводы по проделанной работе.

### *Работа 4.*

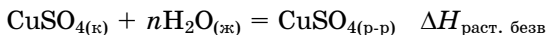
### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТА

**Цель работы** — определение теплоты образования  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  из  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

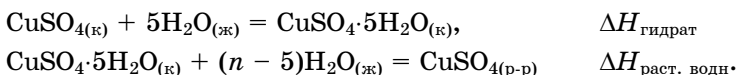
### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Теплотой образования кристаллогидрата называется тепловой эффект образования 1 моля твердого кристаллогидрата из твердой безводной соли и соответствующего количества воды.

Растворение безводного сульфата меди протекает по уравнению:



Однако данный процесс сопровождается гидратацией безводного сульфата меди и переходом его в растворенное состояние:



По закону Гесса

$$\Delta H_{\text{раст. безв}} = \Delta H_{\text{гидрат}} + \Delta H_{\text{раст. водн.}} \quad (2.59)$$

Теплота образования кристаллогидрата ( $\Delta H_{\text{гидрат}}$ ) не может быть измерена в калориметре непосредственно, так как скорость образования кристаллогидрата мала. Эту величину вычисляют по разности интегральных теплот растворения безводной соли  $\Delta H_{\text{раст. безв}}$  и кристаллогидрата  $\Delta H_{\text{раст. водн.}}$ .

**Приборы и реактивы:** калориметрическая установка, аналитические весы, мерный цилиндр на 250 см<sup>3</sup>, секундомер, сушильный шкаф, эксикатор, фарфоровая ступка, фарфоровая чашка, пробирка с резиновой пробкой, KCl, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, дистиллированная вода.

#### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

**1. Получение безводного сульфата меди.** Навески безводной соли и кристаллогидрата подбирают так, чтобы концентрации соли в образующихся растворах были одинаковыми. Для этого берут две точные навески по 2 г растертого в порошок кристаллогидрата CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Одну навеску нагревают в сушильном шкафу при  $t = 240\text{--}250^\circ\text{C}$  до постоянной массы ( $m = 1,28$  г) и перехода голубой окраски CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O в белую, характерную для безводного CuSO<sub>4</sub>.

По окончании процесса гидратации безводный CuSO<sub>4</sub> охлаждают и хранят в эксикаторе либо в пробирке, закрытой с помощью резиновой пробки.

**2. Определение константы калориметрической установки.** Определяют константу калориметрической установки  $C_K$  по теплоте растворения KCl, методика эксперимента описана перед работой 1. Освобождают калориметрическую установку и подготавливают к следующему опыту.

**3. Определение интегральной теплоты растворения кристаллогидрата.** Наливают в калориметрический стакан 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и проводят калориметрический опыт как при определении постоянной

калориметрической установки, всыпая вместо KCl взятую ранее точную навеску  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  массой 2 г. По окончании опыта освобождают калориметрическую установку и подготавливают к следующему опыту.

**4. Определение интегральной теплоты растворения безводной соли.** Наливают в калориметрический стакан  $150 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и точно так же проводят калориметрический опыт, всыпая заранее полученный безводный сульфат меди массой 1,28 г. Операцию внесения  $\text{CuSO}_4$  в воду необходимо провести как можно скорее, чтобы соль не поглотила влагу из воздуха.

#### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. По экспериментальным данным первого калориметрического опыта, представленным в виде таблицы 1, следует построить график изменения температуры во времени и определить  $\Delta T$ . Рассчитать постоянную калориметрической установки  $C_K$  по уравнению (2.56).

2. Экспериментальные данные второго калориметрического опыта представить в виде таблицы 1.

3. По экспериментальным данным таблицы построить график изменения температуры во времени и определить  $\Delta T$ .

4. Рассчитать интегральную теплоту растворения кристаллогидрата по формуле:

$$\Delta H_{\text{раст. водн}} = \frac{C_K \cdot \Delta T \cdot M_{\text{соли}}}{m_{\text{соли}}}.$$

5. По экспериментальным данным третьего калориметрического опыта, представленным в виде таблицы 1, графически определить  $\Delta T$ .

6. Рассчитать интегральную теплоту растворения безводной соли по формуле:

$$\Delta H_{\text{раст. безв}} = \frac{C_K \cdot \Delta T \cdot M_{\text{соли}}}{m_{\text{соли}}}.$$

По формуле (2.59) рассчитать теплоту образования пентаводного кристаллогидрата  $\Delta H_{\text{гидр}}$  и сравнить полученное значение со справочным.

**Форма отчета.** Отчет должен содержать название работы, ее цель, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицы экспериментальных данных, графики изменения температуры во времени, результаты расчета, оценку погрешности определения  $\Delta H_{\text{гидр}}$ , выводы по проделанной работе.

### ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. На какую величину различаются:
  - а) энтальпия от внутренней энергии;
  - б) изохорно-изотермический потенциал от внутренней энергии;
  - в) изобарно-изотермический потенциал от изохорно-изотермического потенциала;
  - г) изобарно-изотермический потенциал от энтальпии;
  - д) тепловые эффекты при постоянном давлении и постоянном объеме?
2. Какой смысл имеют знаки «плюс» или «минус» перед термодинамическими функциями: теплотой, работой, изменением внутренней энергии?
3. Какие выводы можно сделать о конкретной химической реакции, если изменение следующих термодинамических функций отрицательно:
  - а) энтальпии;
  - б) энтропии;
  - в) свободной энергии Гиббса?
4. Изменением какой термодинамической функции определяется возможность самопроизвольного протекания процесса:
  - а) при постоянных давлении и температуре;
  - б) при постоянных объеме и температуре;
  - в) в изолированной системе?
5. Напишите следующие уравнения:
  - а) уравнение первого начала термодинамики для макро- и микропроцессов;
  - б) уравнение первого начала термодинамики для изохорного, изобарного, изотермического и адиабатического процессов;
  - в) уравнение Кирхгофа в дифференциальной и интегральной формах.  
Какую зависимость выражает каждое из написанных уравнений?
6. Какой знак имеет изменение энтальпии в следующих процессах:
  - а) сгорание водорода;

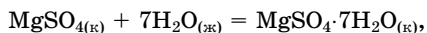
- б) конденсация водяного пара;
  - в) разложение воды на водород и кислород;
  - г) испарение ацетона;
  - д) замерзание воды;
  - е) растворение хлорида калия в воде;
  - ж) разложение молекулярного водорода на атомарный?
7. Определить интегральную теплоту растворения KCl в воде, если при растворении 1,990 г KCl в 150 г воды получены следующие экспериментальные данные:

Т а б л и ц а 2

№ отсчета	Показания термометра Бекмана, град	№ отсчета	Показания термометра Бекмана, град
1	2,97	11	2,23
2	2,98	12	2,20
3	3,00	13	2,21
4	3,01	14	2,23
5	3,02	15	2,24
6	3,03	16	2,26
7	3,04	17	2,28
8	3,05	18	2,29
9	3,06	19	2,31
10	3,07	20	2,32
всыпание		21	2,34

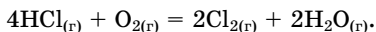
Теплоемкость калориметрической установки  $C_K = 0,521$  кДж/град.

8. Рассчитать тепловой эффект реакции образования кристаллогидрата



если известны интегральные теплоты растворения  $\text{MgSO}_4$   $\Delta H_m = -84,935$  кДж/моль и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $\Delta H_m = 16,108$  кДж/моль. Чем объяснить, что растворение одних веществ сопровождается выделением теплоты, а других — поглощением?

9. Тепловой эффект реакции  $\text{C}_{(\text{тв})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{(\text{г})}$ , протекающей при постоянном объеме и температуре  $20^\circ\text{C}$ , равен  $-108,9$  кДж/моль. Определить тепловой эффект данной реакции при постоянном давлении при той же температуре.
10. Вычислить тепловой эффект реакции при  $500\text{ K}$ :



11. Вычислить стандартный тепловой эффект реакции  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 = 2\text{CH}_4$ , если известен стандартный тепловой эффект реакции  $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$ .  $\Delta H^0 = -223,3$  кДж/моль. Стандартные теплоты сгорания  $\Delta H_{\text{сгор}(\text{C}_2\text{H}_2)}^0 = -1299,63$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{сгор}(\text{CH}_4)}^0 = -890,31$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{сгор}(\text{C}_2\text{H}_6)}^0 = -1559,88$  кДж/моль.
12. Вычислить изменение температуры калориметрической системы при растворении 2 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в 100 см<sup>3</sup> воды. Константа калориметрической установки  $C_K = 0,52$  кДж/град.
13. Определить, какое количество тепла выделится при гашении 500 кг извести водой, если известны тепловые эффекты следующих реакций:  
 $\text{Ca} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CaO}, \quad \Delta H = -636,9$  кДж/моль  
 $\text{Ca} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{Ca}(\text{OH})_2, \quad \Delta H = -988,0$  кДж/моль  
 $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}, \quad \Delta H = -285,0$  кДж/моль.
14. Вычислить, какое количество теплоты выделится при нейтрализации 10 кг 15%-го раствора  $\text{NaOH}$  раствором азотной кислоты при стандартных условиях.
15. Стандартная теплота сгорания жидкого бензола равна  $-3280$  кДж/моль, теплоты сгорания:  $\Delta H_{\text{сгор } \text{C}_{7\text{H}_8}}^0 = -383$  кДж/моль, а  $\Delta H_{\text{сгор } \text{H}_2(\text{г})}^0 = -286$  кДж/моль. Чему равна стандартная теплота образования жидкого бензола?
16. Вычислить теплоту образования оксида мышьяка (III), если при образовании 39,6 г оксида мышьяка (III) выделилось 131,0 кДж тепла.
17. В каком случае необходимо затратить больше теплоты: при нагревании 1 г железа от 100°C до 101°C или от 200°C до 201°C?
18. Расположите следующие системы в порядке увеличения энтропии:
  - а) 1 моль  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$  при 100°C и 1 атм;
  - б) 1 моль  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$  при 0°C и 1 атм;
  - в) 1 моль  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$  при 120°C и 1 атм;
  - г) 1 моль  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  при 25°C и 1 атм;
  - д) 1 моль  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  при 0°C и 1 атм;
  - е) 1 моль  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$  при 150°C и 1 атм.
19. Каково изменение энтропии:
  - а) при превращении 1 моля льда в воду при 0°C;
  - б) при охлаждении 5 молей жидкой воды от температуры кипения до температуры замерзания при 1 атм;
  - в) при конденсации 1 моля паров ртути при температуре кипения (630 К), если ее теплота испарения 59,36 кДж·моль<sup>-1</sup>;
  - г) при охлаждении 4,4 г газообразного диоксида углерода от 600 К до 300 К (средняя молярная теплоемкость в этом интервале температур равна 37,07 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>).



20. Укажите знак  $\Delta S$  для реакций:
- $\text{NH}_{3(\text{r})} + \text{HCl}_{(\text{r})} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв})}$ ;
  - $\text{COCl}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$ ;
  - $\text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} = \text{PCl}_{5(\text{r})}$ .
21. Пользуясь значениями стандартных изобарных теплосодержаний и считая их не зависящими от температуры, рассчитайте как изменится тепловой эффект следующих реакций при нагревании на 100 К:
- $2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$ ;
  - $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})}$ ;
  - $2\text{N}_2\text{O}_{(\text{r})} = 2\text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ ;
  - $2\text{NO}_{2(\text{r})} = \text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})}$ .
22. Определите возможность самопроизвольного протекания при стандартных условиях реакций, для которых:
- $\Delta H^0 = -50$  кДж/моль,  $\Delta S^0 = +18$  Дж·К<sup>-1</sup>/моль;
  - $\Delta H^0 = +40$  кДж/моль,  $\Delta S^0 = -30$  Дж·К<sup>-1</sup>/моль;
  - $\Delta H^0 = -72$  кДж/моль,  $\Delta S^0 = -20$  Дж·К<sup>-1</sup>/моль.
23. Для некоторой реакции  $\Delta H^0 = 100$  кДж/моль, а  $\Delta S^0 = 40$  Дж·К<sup>-1</sup>/моль. При какой температуре установится равновесие, если  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  от температуры не зависят?
24. Тепловой эффект некоторой реакции  $\Delta H^0 = +50$  кДж/моль и не зависит от температуры, при температуре 1250 К в системе установилось равновесие. Чему равно изменение энтропии в ходе этой реакции?
25. Изменение стандартной свободной энергии Гиббса для одной реакции  $\Delta G_1^0 = -25$  кДж/моль, а для другой  $\Delta G_2^0 = +35$  кДж/моль. Какая из двух реакций характеризуется большей величиной константы равновесия? Какая реакция протекает полнее?
26. Изменение стандартной свободной энергии Гиббса для реакции:  $2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$  равно  $-25,21$  кДж/моль. Рассчитайте величину константы равновесия.
27. Константа равновесия реакции:  $4\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + 2\text{Cl}_{2(\text{r})}$  при 100 К равна  $6,02 \cdot 10^{-7}$ . Чему равно изменение свободной энергии Гиббса при этой температуре?
28. Для реакции:  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$  изменение свободной энергии Гиббса при температуре 1000 К  $\Delta G_{1000}^0 = 6,29$  кДж/моль. Парциальные давления газов в смеси:  $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 3,7$  атм,  $P_{\text{NO}_2} = 1,5$  атм. В каком направлении будет протекать самопроизвольно эта реакция?
29. Константа равновесия  $K_p$  реакции:  $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$  при 1100 К и 1200 К равна соответственно 0,25 и 0,36. Определите тепловой эффект реакции.



## ГЛАВА ТРЕТЬЯ

# ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

---

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

---

### ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

*Термодинамическая система* — это тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и условно обособленных от окружающей среды.

Система называется *гомогенной*, если она состоит из одной фазы. Система называется *гетерогенной*, если она состоит из двух или более фаз.

*Фазой* называется совокупность однородных частей системы (т. е. одинаковых по физическим, химическим и термодинамическим свойствам), отделенная от других частей системы физической (реально существующей) поверхностью раздела. Индивидуальное вещество в твердом агрегатном состоянии всегда образует самостоятельную фазу.

Жидкие и твердые фазы называются *конденсированными*.

Если вещество содержится одновременно в разных фазах, то происходит его переход из одной фазы в другую, такой переход называется *фазовым*. Состояние, при котором скорости противоположных фазовых переходов равны, называется *фазовым равновесием*.

*Компонентами* (составляющими веществами) называются все химические вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее. Число компонентов обычно обозначают  $R$ .

Определим число компонентов в водном растворе хлорида натрия. Хлорид натрия, являясь сильным электролитом, в водном растворе находится в виде гидратированных

ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , при выделении их из раствора они объединяются в кристалл  $\text{NaCl}$ . Таким образом, в данной системе два компонента:  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

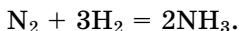
*Число независимых компонентов ( $K$ )* — это минимальное число компонентов, необходимое для образования каждой из фаз данной системы. Если в системе не протекает химическая реакция (компоненты химически не взаимодействуют друг с другом), то число независимых компонентов ( $K$ ) равно числу компонентов ( $R$ ):  $K = R$ .

Если между компонентами в системе протекают химические реакции, то число независимых компонентов меньше числа компонентов:  $K < R$ , так как какие-то компоненты будут получены в ходе этих реакций.

Из химической термодинамики мы знаем, что каждая химическая реакция характеризуется константой равновесия ( $K_P$ ) — уравнением, связывающим концентрации всех веществ, участвующих в реакции. Константа химического равновесия имеет строго определенное значение при данной температуре. Следовательно, концентрация одного из компонентов, образующих данную систему, будет определяться этим уравнением, будет зависеть от него.

Таким образом, число независимых компонентов ( $K$ ) равно числу компонентов ( $R$ ) минус число математических уравнений, связывающих концентрации компонентов.

Например, система состоит из трех газов: азота, водорода и аммиака, связанных химической реакцией:



Уравнением, связывающим концентрации компонентов в данной системе, будет являться константа равновесия этой реакции:

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} = \text{const}(T).$$

$$K = R - 1 = 3 - 1 = 2$$

Чтобы получить данную систему, в произвольном количестве можно взять только два газа:  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ ;  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3$ ;  $\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3$ , количество третьего газа определится константой равновесия.

*Числом термодинамических степеней свободы ( $C$ )* называется число параметров (температура, давление, концентрации независимых компонентов), которые можно произвольно в определенных пределах изменять, не изменяя числа и вида фаз в системе.

Число степеней свободы можно рассчитать, пользуясь *правилом фаз Гиббса*:

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

где  $K$  — число независимых компонентов;  $\Phi$  — число фаз;  $n$  — число внешних параметров, влияющих на состояние фазового равновесия. Такими внешними параметрами могут быть температура и давление. Если  $P$  и  $T$  — величины переменные, то  $n = 2$ . При  $P = \text{const}$  или  $T = \text{const}$   $n = 1$ . Если и  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ , то  $n = 0$ .

По своему физическому смыслу  $C$  не может быть отрицательной величиной. Если  $C = 0$ , то система называется *инвариантной (безвариантной)*. Если  $C = 1$ , то система называется *моновариантной*. Если  $C = 2$ , то система называется *бивариантной*.

Правило фаз Гиббса дает возможность вычислить максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии:

$$\Phi = K + n - C. \quad (3.2)$$

Число фаз достигает своего максимального значения когда  $C = 0$ :

$$\Phi_{\max} = K + n - 0.$$

В однокомпонентной системе ( $K = 1$ ) максимальное число фаз, находящихся в равновесии, равно трем:

$$\Phi_{\max} = 1 + 2 = 3,$$

в двухкомпонентной —  $\Phi_{\max} = 2 + 2 = 4$ , в трехкомпонентной —  $\Phi_{\max} = 3 + 2 = 5$  и т. д.

### ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ( $K = 1$ )

В однокомпонентных системах фазы состоят из одного и того же вещества, но находящегося в различных агрегатных состояниях или в различных твердых модификациях. Максимальное число фаз, находящихся в равновесии, равно трем, в этом случае  $C = 0$ , то есть в системе ни один параметр нельзя изменять.

Влияние разных параметров на состояние фазового равновесия выражается графически с помощью *диаграмм состояния (фазовых диаграмм)*.

Диаграммы состояния строят на основе экспериментальных данных. В основе их анализа лежат два принципа:

1) *принцип непрерывности*: при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз также меняются непрерывно, свойства же всей системы в целом меняются непрерывно только до тех пор, пока не меняется число или природа фаз. При образовании новых фаз или исчезновении старых свойства системы меняются скачкообразно;

2) *принцип соответствия*: на диаграмме состояния каждому комплексу фаз и каждой фазе в отдельности соответствует свой геометрический образ: плоскость, линия, точка. Для однокомпонентной системы: плоскость — это одна фаза; линия пересечения двух плоскостей — равновесие соответствующих двух фаз; точка пересечения трех линий — равновесие трех фаз.

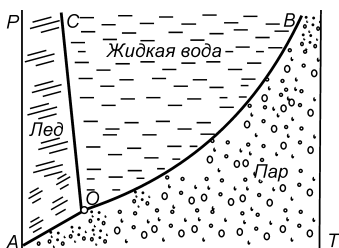


Рис. 5

Диаграмма состояния воды

Рассмотрим диаграмму состояния однокомпонентной системы на примере диаграммы состояния  $\text{H}_2\text{O}$  при невысоких давлениях (рис. 5).

Линия *ОВ* — *кривая плавления*, она показывает зависимость температуры плавления от внешнего давления, наклон этой линии показывает, что с ростом внешнего давления

температура плавления воды несколько понижается. Линия соответствует равновесию твердой и жидкой фаз.

Линия *АО* — *кривая возгонки*, она показывает зависимость давления насыщенного пара над льдом при повышении температуры: чем выше температура, тем выше давление насыщенного пара над льдом. Линия возгонки соответствует равновесию твердой и газообразной фаз.

Линия *ОС* — *линия испарения*, она выражает зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой от температуры — чем выше температура, тем больше дав-

ление насыщенного пара. Линия испарения соответствует равновесию жидкой и газообразной фаз.

Любая точка на диаграмме называется *фигуративной* и соответствует одному определенному состоянию системы.

Если фигуративная точка лежит в плоскости между линиями, то система однофазна:  $K = 1$ ;  $\Phi = 1$ ;  $n = 2(T, P)$ .  $C = 1 - 1 + 2 = 2$ , т. е. можно произвольно в определенных пределах менять и  $T$ , и  $P$ , но таким образом, чтобы фигуративная точка не попала на линию.

Если фигуративная точка лежит на линии, то система двухфазна (равновесие тех двух фаз, которые разделяются этой линией):  $K = 1$ ;  $\Phi = 2$ ;  $n = 2(T, P)$ .  $C = 1 - 2 + 2 = 1$ , т. е. можно произвольно в определенных пределах изменять что-нибудь одно — или температуру, или давление. При этом второй параметр тоже будет изменяться, но не произвольно, а таким образом, чтобы точка продолжала находиться на линии.

Если фигуративная точка лежит в точке  $O$  — тройной точке, то система трехфазна:  $K = 1$ ;  $\Phi = 3$ ;  $C = 1 - 3 + 2 = 0$ ;  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ . Точке  $O$  соответствует  $P_0 = 0,006$  атм;  $T_0 = 273,16$  К.

Изменение температуры и давления неизбежно приведет к смещению фигуративной точки, если последняя попадет на плоскость, то в системе останется одна фаза, если на линию, то две фазы.

**Фазовые переходы в однокомпонентных системах.** Кривые испарения, возгонки и плавления на диаграмме состояния воды отвечают процессам перехода вещества из одной фазы в другую в обратимых условиях. Математическое уравнение, которое описывает ход этих кривых, называется уравнением Клаузиуса–Клапейрона:

В дифференциальной форме его записывают так:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}} \cdot \Delta V}, \quad (3.3)$$

где  $\Delta H_{\text{ф.п}}$  — мольная теплота фазового перехода;  $T_{\text{ф.п}}$  — температура фазового перехода;  $\Delta V$  — изменение объема

1 моля вещества в результате фазового перехода;  $\frac{dP}{dT}$  —

производная давления по температуре, она показывает, как изменяется давление насыщенного пара при изменении температуры в условиях сосуществования фаз.

**Применение уравнения Клаузиуса–Клапейрона к равновесному плавлению (тв ↔ жид).** При исследовании процесса плавления в первую очередь возникает вопрос, как влияет изменение внешнего давления на температуру плавления вещества. Ответ на этот вопрос дает уравнение Клаузиуса–Клапейрона. Запишем его так:

$$\left( \frac{dT}{dP} \right)_{\text{пл}} = \frac{T_{\text{пл}} \cdot \Delta V_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{пл}}}, \quad (3.4)$$

где  $\Delta V_{\text{пл}} = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}$  ( $V_{\text{ж}}$  и  $V_{\text{тв}}$  — соответственно объем 1 моля жидкого и твердого вещества).

$$\Delta H_{\text{пл}} > 0; T_{\text{пл}} > 0.$$

Если  $(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}) > 0$ ,  $\frac{dT_{\text{пл}}}{dP} > 0$ , это неравенство выполняется для большинства веществ, так как в жидкости, по сравнению с твердым веществом, молекулы связаны друг с другом менее прочно, следовательно, 1 моль вещества ( $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул) будет занимать больший объем.

Если  $(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}) < 0$ ,  $\frac{dT_{\text{пл}}}{dP} < 0$ , это неравенство выполняется для  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}$  и еще некоторых веществ.

Для воды неравенство  $V_{\text{ж}} < V_{\text{тв}}$  объясняется тем, что лед, благодаря водородным связям, имеет ажурную (с большими пустотами) тетраэдрическую структуру, которая при плавлении разрушается, и освободившиеся молекулы заполняют пустоты, уменьшая тем самым мольный объем. Поэтому кривая плавления ( $OB$ ) на диаграмме состояния воды имеет наклон к оси ординат  $\frac{dT_{\text{пл}}}{dP} < 0$ . Поэтому при повышении внешнего давления температура плавления льда уменьшается.

**Применение уравнения Клаузиуса–Клапейрона к равновесному испарению (ж ↔ пар) и равновесной возгонке (тв ↔ пар).** При изучении процессов испарения и возгонки в первую очередь возникает вопрос, как влияет

повышение температуры на давление насыщенного пара над конденсированной фазой. Ответ на этот вопрос дает уравнение Клаузиуса–Клапейрона. Запишем его для процесса испарения.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{исп}} \cdot \Delta V_{\text{исп}}}.$$

Так как  $\Delta H_{\text{исп}} > 0$ ;  $T_{\text{исп}} > 0$ ;  $\Delta V_{\text{исп}} = (V_{\text{пар}} - V_{\text{жид}}) > 0$ , то  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{исп}} > 0$  (для всех веществ).

На диаграмме состояния воды кривая испарения (ОС) имеет положительный наклон к оси абсцисс.

Для количественных расчетов в уравнение введем два допущения:

1)  $\Delta V_{\text{исп}} = V_{\text{пар}} - V_{\text{жид}} \approx V_{\text{пар}}$ , допущение это справедливо, поскольку при 273 К  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} = 18,3 \text{ см}^3$ , а  $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{пар}} = 22400 \text{ см}^3$ ;

2) пар рассматривается как идеальный газ, который описывается уравнением состояния идеального газа:  $PV = RT$  ( $R$  — универсальная газовая постоянная),

$$V_n = \frac{RT}{P}.$$

Подставив это выражение в уравнение Клаузиуса–Клапейрона, получим:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}} \cdot P}{RT_{\text{исп}}^2}, \quad (3.5)$$

тогда

$$\left(\frac{dP/P}{dT}\right)_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT_{\text{исп}}^2}; \quad \frac{dP}{P} = d \ln P,$$

следовательно:

$$\left(\frac{d \ln P}{dT}\right)_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT_{\text{исп}}^2}.$$

Выделив переменные

$$d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} \cdot dT,$$

проинтегрируем уравнение, приняв  $\Delta H_{\text{исп}} = \text{const}$ :



$$\int d \ln P = \int \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} \cdot dT. \quad (3.6)$$

При неопределенном интегрировании получаем:

$$\ln P = B - \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{1}{T},$$

где  $B$  — постоянная интегрирования.

В координатах  $\ln P - \frac{1}{T}$  это уравнение прямой линии, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен  $-\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R}$  (рис. 6).

$$\text{tg} = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R}, \quad \text{tg} \alpha = -\text{tg} \beta.$$

В экспоненциальной форме уравнение имеет вид:

$$P = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT}} \quad (3.7)$$

При определенном интегрировании от  $T_1$  до  $T_2$ :

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

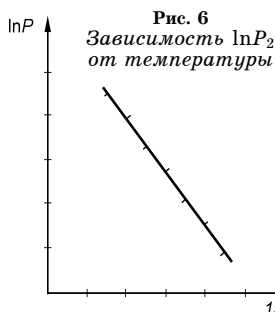
получаем:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2}; \quad \ln P_2 = \ln P_1 + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2}. \quad (3.8)$$

На основе этого уравнения можно определить: 1) давление насыщенного пара ( $P_2$ ) при разных температурах ( $T_2$ ), если известно давление насыщенного пара ( $P_1$ ) при одной температуре ( $T_1$ ) и молярная теплота испарения ( $\Delta H_{\text{исп}}$ ); 2) молярную теплоту испарения ( $\Delta H_{\text{исп}}$ ), если известны давления насыщенного пара ( $P_1$  и  $P_2$ ) при двух температурах ( $T_1$  и  $T_2$ ).

Аналогичные рассуждения выполняются для процесса возгонки.

На основе вышесказанного сделаем важный вывод: с повышением температуры давление насыщенного пара над конденсированной фазой (жидкостью или твердым веществом) всегда увеличивается.



## ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ( $K = 2$ )

### ЖИДКИЕ БИНАРНЫЕ РАСТВОРЫ

Жидкие бинарные растворы — это гомогенные (однофазные) системы переменного состава, состоящие из двух или нескольких независимых компонентов.

Компоненты в растворе равноценны, однако часто одно вещество называют растворителем, другие — растворенными веществами.

Растворителем считают то вещество, которое до образования раствора находилось в жидком агрегатном состоянии, или, в общем случае, в том же агрегатном состоянии, что и раствор.

По своей природе растворы подразделяют на:

- 1) идеальные;
- 2) бесконечно разбавленные (предельно разбавленные);
- 3) реальные.

Идеальный раствор — раствор, образование которого, при любом соотношении компонентов, не сопровождается тепловым эффектом ( $\Delta H_{\text{раст}} = 0$ ), а также сжатием или расширением системы (т. е. объем раствора обладает свойством аддитивности).

$$V_{\text{р-ра}} = V_1 + V_2,$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — соответственно объемы первого и второго компонентов до образования раствора.

Для соблюдения этих условий надо, чтобы силы взаимодействия в растворе между однородными и разнородными молекулами были одинаковыми, что, естественно, ни в одном действительно существующем растворе не выполняется.

Раствор называется бесконечно разбавленным, если концентрация растворенного вещества в нем бесконечно мала. В таком растворе взаимодействие между молекулами *растворенного* вещества отсутствует, так как они разделены бесконечно большим объемом растворителя.

В практике бесконечно разбавленные растворы не встречаются, но к ним близки по свойствам растворы газов в жидкости, с которой они химически не взаимодействуют.

Для воды это, например,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , но не  $\text{CO}_2$ , который вступает в реакцию:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ .

На практике приходится иметь дело только с реальными растворами, свойства которых будут рассмотрены ниже.

### ЗАКОН РАУЛЯ

Давление насыщенного пара  $i$ -го компонента над раствором ( $P_i$ ) прямо пропорционально его молярной доле в растворе ( $\chi_i^{\text{ж}}$ ):

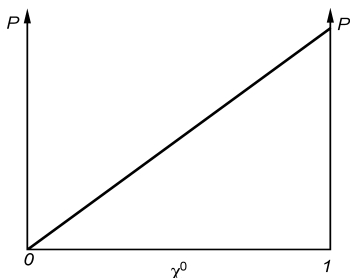


Рис. 7

Зависимость давления пара над раствором с нелетучим растворенным веществом от концентрации

$$P_i = P_i^0 \cdot \chi_i^{\text{ж}}, \quad (3.9)$$

где  $P_i^0$  — коэффициент пропорциональности, равный давлению насыщенного пара над чистым  $i$ -м компонентом.

В соответствии с законом Рауля графическая зависимость  $P_i$  от  $\chi_i^{\text{ж}}$  выражается прямой линией, проходящей через начало координат (рис. 7).

### ИДЕАЛЬНЫЙ БИНАРНЫЙ РАСТВОР С НЕЛЕТУЧИМ РАСТВОРЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ

Растворенное вещество будет нелетучим, если до образования раствора оно находилось в твердом агрегатном состоянии.

Давление насыщенного пара над таким раствором ( $P$ ) создается только молекулами растворителя, так как растворенное вещество практически не испаряется из раствора.

$$P = P_1^0 \cdot \chi_1^{\text{ж}}, \quad (3.10)$$

где  $P_1^0$  — давление пара над чистым растворителем;  $\chi_1^{\text{ж}}$  — молярная доля растворителя в растворе.

Так как в растворе  $\chi_1^{\text{ж}}$  всегда меньше 1, то  $P$  всегда меньше, чем  $P_1^0$ . Чтобы выяснить, как зависит  $P$  от концентрации растворенного вещества, молярную долю ра-

створителя  $\chi_1^{\text{ж}}$  выразим через молярную долю растворенного вещества  $\chi_2^{\text{ж}}$ :

$$\chi_1^{\text{ж}} = 1 - \chi_2^{\text{ж}}; P = P_1^0(1 - \chi_2^{\text{ж}}); P = P_1^0 - P_1^0 \cdot \chi_2^{\text{ж}};$$

$$P_1^0 \cdot \chi_2^{\text{ж}} = P_1^0 - P; \chi_2^{\text{ж}} = \frac{P_1^0 - P}{P_1^0}. \quad (3.11)$$

Следовательно, закон Рауля только для бинарных растворов с нелетучим растворенным веществом можно сформулировать так: *относительное понижение давления пара над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе.*

Из закона следует, что чем больше концентрация растворенного вещества, тем меньше давление насыщенного пара над таким раствором.

На основе закона Рауля можно установить:

1) изменение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя при одинаковом внешнем давлении;

2) изменение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя при одинаковом внешнем давлении.

#### ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ ИДЕАЛЬНОГО БИНАРНОГО РАСТВОРА С НЕЛЕТУЧИМ РАСТВОРЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ. ЭБУЛИОСКОПИЯ

*Жидкость (все равно — чистая или раствор) закипает при той температуре, при которой давление насыщенного пара над ней становится равным внешнему ( $P = P_{\text{вн}}$ ).*

Так как для раствора с нелетучим растворенным веществом при любой температуре  $P$  всегда меньше, чем  $P_1^0$ , температура кипения раствора ( $T_{\text{кип}}$ ) всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя ( $T_{\text{кип}}^0$ ). Это положение можно проиллюстрировать рисунком 8.

На графике линия  $OA$  — зависимость давления насыщенного пара над чистым растворителем ( $P = f(T)$ ); линия  $BC$  — зависимость давления насыщенного пара над раствором ( $P = f(T)$ ); линия  $HO$  — зависимость давления

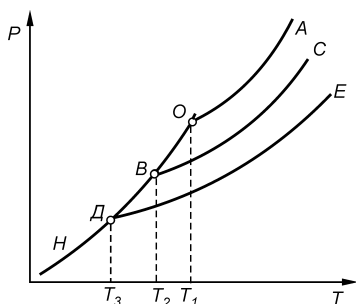


Рис. 8

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов

насыщенного пара над кристаллами растворителя (над чистым твердым растворителем).

Таким образом, кривая BC, отвечающая раствору, всегда будет лежать ниже кривой OA, относящейся к чистому растворителю.

Установлено, что  $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0$  пропорционально концентрации раствора, выраженной через моляльность (b):

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot b, \quad (3.12)$$

где  $E$  — коэффициент пропорциональности, который называется *эбулиоскопической постоянной*.

Эбулиоскопическая постоянная не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от его концентрации, а определяется свойствами чистого растворителя:

$$E = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{\Delta h_{\text{исп}}^0 \cdot 1000}, \quad (3.13)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T_{\text{кип}}^0$ ,  $\Delta h_{\text{исп}}^0$  — соответственно температура кипения и удельная теплота испарения чистого растворителя.

Для  $\text{H}_2\text{O}$   $E$  равна 0,52 град·кг/моль.

Для раствора, содержащего  $m_2$  граммов растворенного вещества, молярной массой  $M_2$ , в  $m_1$  граммах  $\text{H}_2\text{O}$ , моляльность раствора рассчитывается по формуле:

$$b = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}. \quad (3.14)$$

Тогда температура кипения раствора определяется по формуле:

$$T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}^0 + E \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \quad (3.15)$$

где  $T_{\text{кип}}^0$  — температура кипения чистой воды, значение ее приведено в справочниках, например, [1].

Если не известна молярная масса растворенного вещества ( $M_2$ ), то ее находят по формуле:

$$M_2 = \frac{E \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_1}, \quad (3.16)$$

где  $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0$  находят экспериментальным путем.

Метод исследования, основанный на экспериментальном определении температуры кипения раствора, называется *эбулиоскопией*. Он применяется при изучении реальных разбавленных растворов.

#### ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАНИЯ ИДЕАЛЬНОГО БИНАРНОГО РАСТВОРА С НЕЛЕТУЧИМ РАСТВОРЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ. КРИОСКОПИЯ

*Любая жидкость замерзает при той температуре, при которой давление насыщенного пара над ней становится равным давлению насыщенного пара над кристаллами.*

Следовательно (см. рис. 8), точка замерзания чистого растворителя лежит на пересечении кривой  $AO$  с кривой  $HO$ , а раствора — на пересечении кривой  $BC$  с кривой  $HO$ . Из точек пересечения опускаем перпендикуляр на ось температуры и находим соответственно температуру замерзания чистого растворителя ( $T_3^0$ ) и температуру замерзания раствора ( $T_3$ ). Очевидно, что  $T_3$  всегда меньше, чем  $T_3^0$ .

$$\Delta T_3 = T_3^0 - T_3 > 0.$$

Наблюдаемое понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя связано с концентрацией раствора уравнением:

$$\Delta T_3 = Kb, \quad (3.17)$$

где  $b$  — моляльность раствора,  $K$  — коэффициент пропорциональности, он называется *криоскопической постоянной*.

Криоскопическая постоянная не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от его концентрации, а определяется свойствами чистого растворителя:

$$K = \frac{R(T_{\text{зам}}^0)^2}{\Delta h_{\text{пл}}^0 \cdot 1000}, \quad (3.18)$$

где  $T_{\text{зам}}^0$ ,  $\Delta h_{\text{пл}}^0$  — соответственно температура замерзания и удельная теплота плавления чистого растворителя.

Ее физический смысл заключается в том, что она численно равна  $\Delta T_{\text{з}}$  раствора, моляльность которого равна 1 моль на 1 кг растворителя.

Для воды, как наиболее распространенного растворителя,

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \frac{\text{град} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}.$$

### ЛЕТУЧИЕ БИНАРНЫЕ РАСТВОРЫ

**Идеальные бинарные летучие растворы. Закон Рауля.** Насыщенный пар над таким раствором образован обоими веществами, обозначим их  $A$  и  $B$ . Давление насыщенного пара над ним ( $P$ ) равно сумме парциальных давлений ( $P_A$  и  $P_B$ ):

$$P = P_A + P_B.$$

По закону Рауля,

$$P_A = P_A^0 \cdot \chi_A^{\text{ж}}, \quad P_B = P_B^0 \cdot \chi_B^{\text{ж}},$$

где  $P_A^0$  и  $P_B^0$  — соответственно давление насыщенного пара над чистыми веществами  $A$  и  $B$ .

Графически эти зависимости выражаются прямыми линиями, проходящими через начало координат (рис. 9).

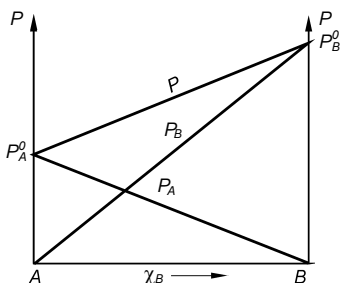


Рис. 9

График закона Рауля  
для смеси двух летучих  
жидкостей

Общее давление насыщенного пара

$$P = P_A^0 \cdot \chi_A^{\text{ж}} + P_B^0 \cdot \chi_B^{\text{ж}}. \quad (3.19)$$

Зависимость общего давления насыщенного пара над раствором от концентрации (молярной доли) вещества  $A$  выражается прямой линией, не проходящей через начало координат (рис. 9).

**Реальные бинарные летучие растворы.** В реальных ра-

створах силы взаимодействия между однородными (А–А и В–В) и разнородными (А–В) молекулами *не одинаковы*. Это вызывает *отклонения от закона Рауля*. Наблюдаются как отрицательные, так и положительные отклонения.

**Летучие растворы с положительными отклонениями от закона Рауля.** Положительное отклонение от закона Рауля означает, что и парциальные и общее давления насыщенного пара оказываются больше, чем следует из закона Рауля (рис. 10):

- 1)  $P_A > P_A^0 \cdot \chi_A^{\text{ж}}$ ;
- 2)  $P_B > P_B^0(1 - \chi_A^{\text{ж}})$ ;
- 3)  $P > P_A^0 \cdot \chi_A^{\text{ж}} + P_B^0 \cdot \chi_B^{\text{ж}}$ .

Положительные отклонения от закона Рауля наблюдаются в том случае, когда молекулы в чистых жидкостях связаны друг с другом прочнее, чем в растворе. Поэтому при данной температуре из раствора молекул испаряется больше, чем из чистых жидкостей, следовательно, давление над таким раствором будет выше. Образование этих растворов из чистых жидкостей сопровождается поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$ ) и расширением системы:

$$\Delta V = V_{\text{р-ра}} - (V_A + V_B) > 0,$$

где  $V_{\text{р-ра}}$  — объем раствора, состоящего из 1 моля А и 1 моля В,  $V_A$  и  $V_B$  — соответственно молярные объемы А и В.

Это явление характерно для органических растворов, например, ацетон–сероуглерод, ацетон–бензол и т. д.

**Летучие растворы с отрицательными отклонениями от закона Рауля.** Отрицательное отклонение от закона Рауля означает, что и парциальные и общее давления оказываются меньше, чем следует из закона Рауля (см. рис. 11):

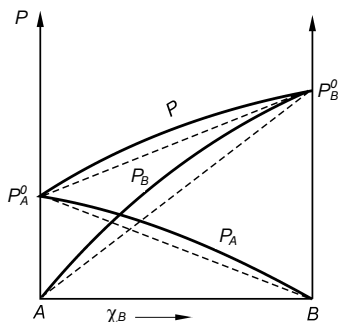


Рис. 10  
Положительные отклонения от закона Рауля



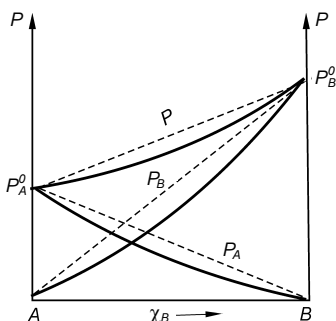


Рис. 11  
Отрицательные отклонения  
от закона Рауля

- 1)  $P_A < P_A^0 \cdot \chi_A^{\text{ж}}$ ;
- 2)  $P_B < P_B^0(1 - \chi_A^{\text{ж}})$ ;
- 3)  $P < P_A^0 \cdot \chi_A^{\text{ж}} + P_B^0 \cdot \chi_B^{\text{ж}}$ .

Отрицательные отклонения от закона Рауля наблюдаются в том случае, когда молекулы в чистых жидкостях связаны друг с другом слабее, чем в растворе. Поэтому при данной температуре из раствора молекул испаряется меньше, чем из чистых жидкостей, следовательно, давление над таким раствором будет ниже. Образование этих растворов из чистых жидкостей сопровождается выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ) и сжатием системы:

$$\Delta V = V_{\text{р-ра}} - (V_A + V_B) < 0,$$

Это явление характерно для растворов, склонных к сольватации (или гидратации, если одна из жидкостей — вода). Например, серная кислота—вода, этиловый спирт—вода, ацетон—хлороформ.

#### СОСТАВ ПАРА И СОСТАВ РАВНОВЕСНОГО С НИМ ЖИДКОГО РАСТВОРА. ПЕРВЫЙ ЗАКОН КОНОВАЛОВА

Состав жидкого раствора известен, возникает вопрос: а что представляет собой насыщенный пар над этим раствором? Каков его состав?

Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим самый простой случай: идеальный жидкий раствор находится в равновесии с насыщенным паром, являющимся идеальным газом.

Для идеального жидкого раствора по закону Рауля:  $P_A = P_A^0 \cdot \chi_A^{\text{ж}}$  и  $P_B = P_B^0 \cdot \chi_B^{\text{ж}}$ .

Для идеального газа по закону Дальтона:  $P_A = P^0 \cdot \chi_A^{\text{г}}$  и  $P_B = P \cdot \chi_B^{\text{г}}$ , где  $\chi_A^{\text{г}}$  и  $\chi_B^{\text{г}}$  соответственно молярные доли веществ A и B в паре.

Отсюда

$$P \cdot \chi_A^r = P_A^0 \cdot \chi_A^{\text{ж}}, \quad P \cdot \chi_B^r = P_B^0 \cdot \chi_B^{\text{ж}},$$

тогда

$$\frac{P \cdot \chi_A^r}{P \cdot \chi_B^r} = \frac{P_A^0 \cdot \chi_A^{\text{ж}}}{P_B^0 \cdot \chi_B^{\text{ж}}}.$$

Из анализа этого уравнения следует, что равенство отношений

$$\frac{\chi_A^r}{\chi_B^r} = \frac{\chi_A^{\text{ж}}}{\chi_B^{\text{ж}}}$$

будет выполняться только в том случае, когда  $P_A^0 = P_B^0$ , но  $A$  и  $B$  — это разные вещества, поэтому  $P_A^0$  не будет равно  $P_B^0$ . Следовательно, молярная доля вещества  $A$  в жидком растворе  $\chi_A^{\text{ж}}$  не будет равна молярной доле вещества  $A$  в насыщенном паре  $\chi_A^r$ .

Если  $P_A^0 > P_B^0$ , то  $\chi_A^r > \chi_A^{\text{ж}}$ , если  $P_A^0 < P_B^0$ , то  $\chi_A^r < \chi_A^{\text{ж}}$ .

Неравенство составов жидкого раствора и равновесного с ним пара наблюдается и для реальных растворов за исключением так называемых азеотропных растворов, свойства которых будут рассмотрены ниже.

В 1888 г. Д. П. Коновалов сформулировал закон, получивший название *первого закона Коновалова*.

*Пар по сравнению с жидкостью, находящейся с ним в равновесии, обогащен тем компонентом, добавление которого в жидкость увеличивает общее давление пара над жидкостью, следовательно, понижает температуру кипения жидкости при данном внешнем давлении.*

Графическая зависимость состава пара от состава жидкости приведена на рисунке 12.

График всегда представляет собой квадрат, диагональ квадрата соответствует случаю, когда  $\chi_A^{\text{ж}} = \chi_A^r$ , следовательно, кривая лежит выше диагонали (1), если  $\chi_A^r > \chi_A^{\text{ж}}$ , и кривая лежит ниже диагонали (2), если  $\chi_A^r < \chi_A^{\text{ж}}$ .

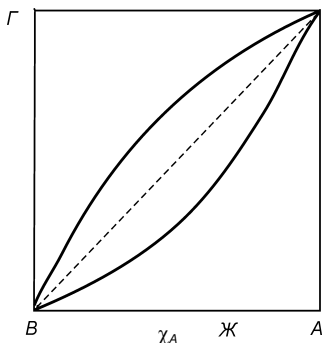


Рис. 12  
Состав раствора  
и состав пара

### СИСТЕМЫ С НЕБОЛЬШИМИ ОТКЛОНЕНИЯМИ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ

Такие системы называют *системами с монотонным изменением давления*.

**Диаграмма: давление пара — состав для бинарного летучего раствора с положительными отклонениями от закона Рауля** (диаграмма типа «рыбка» — рис. 13).

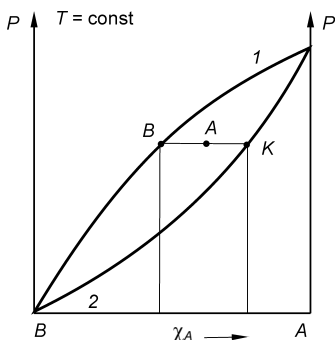


Рис. 13  
Диаграмма «давление пара—состав» для систем с небольшими отклонениями от закона Рауля

Кривая 1 —  $P = f(\chi_A^{\text{ж}})$  — зависимость давления насыщенного пара от состава жидкого раствора, она называется *линией жидкости* (она выпуклая, так как в системе наблюдается положительное отклонение от закона Рауля, см. рис. 9). Линия жидкости дает возможность определить:

- 1) при каком внешнем давлении начинает закипать жидкость данного состава;
- 2) при каком внешнем давлении закончится конденсация пара данного состава.

Кривая 2 —  $P = f(\chi_A^{\text{г}})$  — зависимость давления насыщенного пара от состава пара, она называется *линией пара* и отделяет область ненасыщенного пара от области сосуществования пара и жидкости. Она дает возможность определить:

- 1) при каком внешнем давлении начинается конденсация пара данного состава;
- 2) при каком внешнем давлении заканчивается кипение жидкости данного состава.

Область I, область выше линии жидкости, соответствует некипящей жидкости (жидкости без пара). Любая фигуративная точка, лежащая в этой области, соответствует системе, в которой  $K = 2$  (A и B)  $\Phi = 1$  (жидкость),  $n = 1$  (P), принято, что  $T = \text{const}$ .

$$C = 2 - 1 + 1 = 2$$

Следовательно, можно произвольно, т. е. независимо друг от друга, в определенных пределах изменять 2 па-

раметра: давление и  $\chi_A^{\text{ж}}$ , не изменяя при этом числа и вида фаз в системе.

Область II, область ниже линии пара, соответствует ненасыщенному пару (пару без жидкости). Любая фигуративная точка, лежащая в этой области, соответствует системе, в которой  $K = 2$ ,  $\Phi = 1$  (пар),  $n = 1$  (P):

$$C = 2 - 1 + 1 = 2.$$

Область III, область между кривыми, соответствует сосуществованию пара и жидкости (кипящая жидкость, по-другому — насыщенный пар). Любая фигуративная точка, лежащая в этой области, а также на кривых, соответствует системе, в которой  $K = 2$ ,  $\Phi = 2$  (жидкость и пар),  $n = 1$ :

$$C = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Следовательно, можно произвольно, в определенных пределах изменять только 1 параметр: давление или  $\chi_A^{\text{ж}}$ , не изменяя при этом числа и вида фаз в системе. Вторым параметром будет изменяться строго определенным образом в зависимости от линий пара и жидкости.

Чтобы определить состав сосуществующих фаз в системе, надо через данную фигуративную точку (*a*) провести горизонталь до пересечения с граничными линиями. Из точки пересечения с линией жидкости (точка *b*) опустить перпендикуляр на ось состава — это укажет молярную долю вещества *A* в жидком растворе. Из точки пересечения с линией пара (точка *k*) опустить перпендикуляр на ось состава — это укажет молярную долю вещества *A* в паре (рис. 13).

Соотношение отрезков *ba* и *ak* дает возможность определить относительные массы сосуществующих фаз (правило рычага).

Если обозначить массу пара  $g_{\text{п}}$ , а массу жидкости —  $g_{\text{ж}}$ , то

$$g_{\text{ж}} \cdot ba = g_{\text{п}} \cdot ak, \quad \frac{g_{\text{ж}}}{g_{\text{п}}} = \frac{ak}{ab}. \quad (3.20)$$

Длину отрезков на диаграмме нужно измерить линейкой и выразить в сантиметрах или миллиметрах.

Если известна общая масса системы ( $g_0$ ), то легко найти абсолютные массы фаз:

$$g_0 = g_{\text{п}} + g_{\text{ж}}$$

$$g_{\text{п}} = g_0 - g_{\text{ж}}$$

$$g_{\text{ж}} \cdot ba = (g_0 - g_{\text{ж}})ak$$

$$g_{\text{ж}} \cdot ba = (g_0 \cdot ak - g_{\text{ж}} \cdot ak)$$

$$g_{\text{ж}} \cdot ba + g_{\text{ж}} \cdot ak = g_0 \cdot ak.$$

Измерив на диаграмме отрезки  $ba$  и  $ak$ , подставим в уравнение их численные значения и определим  $g_{\text{ж}}$ , а затем и  $g_{\text{п}}$ .

Фигуративные точки, которые лежат на обеих осях ординат, описывают однокомпонентные системы.левой оси ординат соответствует  $\chi_A = 0$ , т. е. система состоит из чистой жидкости  $B$ , правой оси ординат —  $\chi_A = 1$ , т. е. система состоит из чистой жидкости  $A$ .

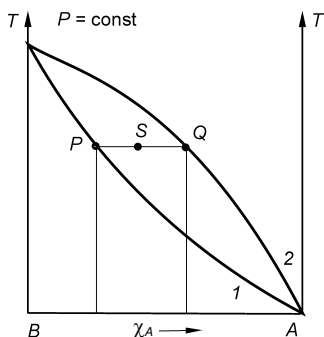


Рис. 14

Диаграмма «температура кипения-состав» для систем с небольшими отклонениями от закона Рауля

На основе вышесказанного можно заключить, что диаграмма «давление пара-состав» при  $T = \text{const}$  устанавливает влияние внешнего давления на состояние бинарной системы.

Уменьшение внешнего давления при постоянной температуре является одним из путей проведения дистилляции. Оно используется, например, в производстве растворимого кофе. Однако больший практический интерес представляет диаграмма «температура кипения-состав» (рис. 14).

Как видим, эта диаграмма «перевернута» по отношению к диаграмме «давление пара-состав», так как чем выше давление насыщенного пара, тем ниже температура кипения жидкости.

Кривая 1 — линия жидкости — зависимость температуры кипения жидкости от состава жидкого раствора  $T_{\text{кип}} = f(\chi_A^{\text{ж}})$ . Она дает возможность определить при данном внешнем давлении:

1) температуру, при которой начнет кипеть жидкость данного состава (температуру начала кипения);

2) температуру, при которой закончится конденсация пара данного состава.

Для этого надо провести вертикаль от точки, определяющей состав жидкости, до пересечения с линией жидкости и из точки пересечения провести горизонталь до оси ординат.

Кривая 2 — линия пара — зависимость температуры кипения жидкости от состава пара  $T_{\text{кип}} = f(\chi_A^{\text{п}})$ . Она дает возможность определить при данном внешнем давлении:

1) температуру, при которой начнется конденсация пара данного состава;

2) температуру, при которой закончится кипение жидкости данного состава (температуру конца кипения).

Для этого надо поднять вертикаль от точки, соответствующей составу жидкости до пересечения с линией пара, из точки пересечения провести горизонталь на ось ординат.

Описание областей I, II, III и анализ диаграммы соответствуют диаграмме «давление пара–состав».

Диаграмма «температура кипения–состав» при постоянном внешнем давлении характеризует влияние температуры на состояние бинарной системы.

#### СИСТЕМЫ С БОЛЬШИМИ ОТКЛОНЕНИЯМИ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ. ВТОРОЙ ЗАКОН КОНОВАЛОВА

В том случае, когда реальная система очень сильно отличается от идеальной, на диаграммах «давление пара–состав» и «температура кипения–состав» могут появиться точки экстремума (точки минимума или максимума).

Минимум на кривой  $P = f(\chi_B)$  говорит о том, что вещества, образующие жидкий раствор, склонны к ассоциации молекул в растворе. Образование ассоциатов затрудняет испарение (переход веществ в паровую фазу), понижая давление насыщенного пара.

Максимум на кривой  $P = f(\chi_B)$  говорит о том, что вещества, образующие жидкий раствор при данной концентрации, склонны к диссоциации ассоциированных комплексов, находящихся в растворе, что облегчает испарение молекул и увеличивает давление насыщенного пара.

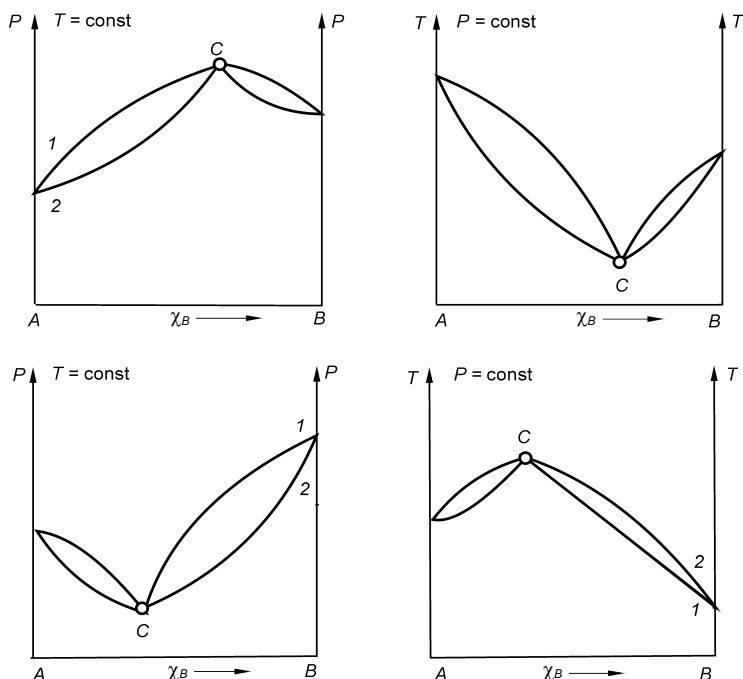


Рис. 15

Диаграмма состояния систем с большими отклонениями от закона Рауля

Растворы, отвечающие точкам максимума или минимума, называются азеотропными (от греч. «кипящие без изменения»).

Формулировка второго закона Коновалова: *точки максимума или минимума на кривой давление пара–состав отвечают раствору, состав которого одинаков с составом равновесного с ним пара.*

На рисунке 15 представлены возможные варианты диаграмм состояния таких систем.

Эти диаграммы часто называют диаграммами типа «птичка». Применение правила фаз Гиббса показывает, что для любой точки, отвечающей двухфазной системе, кроме точки  $C$ , число степеней свободы равно 1:

$$C = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Однако для точки  $C$  существует математическое уравнение, связывающее концентрации веществ, а именно:  $\chi_B^{\text{ж}} = \chi_B^{\text{п}}$ . Наличие этого уравнения понижает на единицу число независимых компонентов:  $K = 2 - 1 = 1$ . Тогда  $C = 1 - 2 + 1 = 0$ .

Это означает, что состав растворов не меняется при кипении и температура кипения при заданном внешнем давлении остается постоянной, как у чистых веществ. Необходимо отметить, что если внешнее давление изменить, то изменится как температура кипения азеотропной смеси, так и ее состав.

### ПЕРЕГОНКА ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

Перегонкой называется процесс разделения жидких смесей, основанный на различии в составах жидкости и пара.

Разделение осуществляется тем легче, чем больше различаются по составу жидкий раствор и пар. Для количественной характеристики используют так называемый коэффициент относительной летучести ( $\alpha$ )

$$\alpha = \frac{\chi_A^{\text{р}} / \chi_B^{\text{р}}}{\chi_A^{\text{ж}} / \chi_B^{\text{ж}}}. \quad (3.21)$$

Если системы подчиняют закону Рауля, то

$$\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0}.$$

Различают *простую* и *фракционную* перегонки. Простая перегонка заключается в непрерывном нагревании жидкого раствора с отводом образующегося пара. При такой перегонке разделение смесей невозможно, так как пар и жидкость содержат оба компонента. Чем больше испарили жидкости, тем ближе состав конденсата к составу исходной жидкости. Если испарить всю жидкость, затем сконденсировать пар, то состав конденсата будет такой же, как состав исходной жидкости.

Простая перегонка, таким образом, применяется только для обогащения смеси одним из компонентов.



Для разделения смесей применяется фракционная перегонка. Метод фракционной перегонки заключается в проведении ряда последовательных операций:

- 1) нагревание исходной жидкой смеси до кипения для получения некоторого количества пара определенного состава;
- 2) конденсация полученного пара;
- 3) испарение конденсата для получения пара нового состава, обогащенного легколетучим компонентом.

На практике разделение смесей обычно проводят непрерывной фракционной перегонкой, называемой ректификацией в ректификационных колоннах периодического или непрерывного действия. Если ректификации подвергается смесь с небольшими отклонениями от закона Рауля, то выходящий из колонны пар представляет собой практически чистый легколетучий (низкокипящий) компонент, а оставшаяся жидкость — труднолетучий (высокипящий) компонент.

Если система обладает большими отклонениями от закона Рауля, то полное разделение на чистые компоненты невозможно, так как в азеотропной смеси составы жидкости и пара становятся одинаковыми и дальнейшего обогащения пара одним из компонентов происходить не будет. Каждый из таких растворов путем ректификации можно разделить на один из компонентов и азеотропную смесь. Какой из компонентов получится в чистом виде, зависит от вида диаграммы состояния (с максимумом или минимумом) и исходного состава раствора (если состав раствора находится между азеотропной смесью и чистым компонентом А, в результате ректификации можно получить чистый компонент А).

#### **СИСТЕМЫ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ (РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ ЖИДКОСТИ)**

Многие жидкости обладают ограниченной взаимной растворимостью и в определенном интервале температур и состава образуют два жидких слоя (две жидких фазы). Диаграммы состояния таких систем обычно строят в координатах «температура–состав». Все диаграммы можно свести к трем типам.

Первый тип — *диаграммы с верхней температурой взаиморастворения* (рис. 16).

Кривая на диаграмме называется *кривой расслоения*.

Рассмотрим систему «анилин–вода» при произвольной температуре, например при  $T''$ .

В системе при  $\omega < \omega_m$  анилин полностью растворяется в воде, число фаз в ней равно 1, число степеней свободы:  $C = 2 - 1 + 1 = 2$ .

Следовательно, произвольно в определенных пределах можно изменять два параметра: температуру и концентрацию, а система по-прежнему будет оставаться однофазной.

Когда концентрация анилина достигает значения  $\omega_m$ , в системе образуется вторая фаза — тоже раствор анилина в воде, но концентрация его  $\omega_n$ . При этом масса первого раствора гораздо больше, чем масса второго. При дальнейшем добавлении в систему анилина концентрации растворов изменяться не будут, но будут изменяться относительные массы фаз. Число степеней свободы такой системы  $C = 2 - 2 + 0 = 0$  ( $n = 0$ , так как система рассматривается при постоянной температуре  $T''$ ). Следовательно, при изменении состава всей системы в целом составы соответствующих фаз измениться не могут. Относительные массы сосуществующих фаз находят по правилу рычага. Отношение масс сосуществующих фаз в системе, которая описывается фигуративной точкой  $a$ , будет равно

$$\frac{m_m}{m_n} = \frac{kd}{lk},$$

где длина отрезков  $an$  и  $ma$  измеряется в миллиметрах или сантиметрах по диаграмме.

С повышением температуры область сосуществования двух фаз сокращается и выше точки  $K$ , в данном

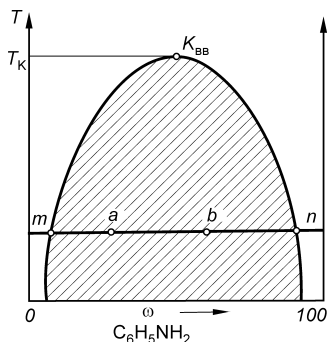


Рис. 16  
Диаграмма состояния  
расслаивающихся жидко-  
стей с верхней температу-  
рой взаиморастворения

случае 440,5 К, при любых соотношениях вода–анилин образуют гомогенный раствор, становятся неограниченно растворимыми друг в друге. Эта температура называется *верхней температурой взаиморастворения* ( $T_{ВВ}$ ).

Таким образом, если фигуративная точка, описывающая данную систему, лежит на кривой расслоения или внутри области, ограниченной ею (заштрихованная), то система состоит из двух жидких растворов. Чтобы найти состав сосуществующих фаз, через данную фигуративную точку надо провести горизонталь до пересечения с обеими ветвями кривой расслоения; перпендикуляры, опущенные из точек пересечения, укажут составы сосуществующих фаз (см. рис. 16).

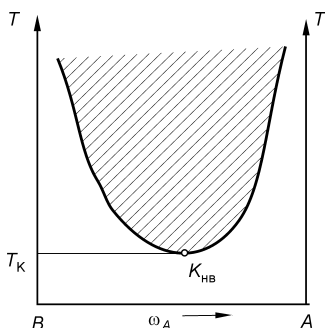
Второй тип — *диаграммы с нижней температурой взаиморастворения* ( $T_K$ ) — представлен на рисунке 17.

Примером такой системы является триэтиламин ( $C_2H_5$ )<sub>3</sub>N–H<sub>2</sub>O.

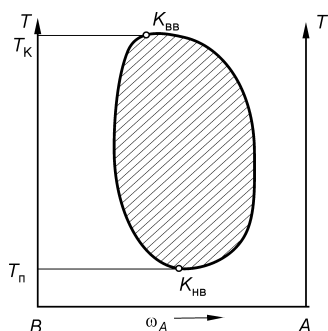
Третий тип — *диаграммы с верхней и нижней температурами взаиморастворения* — представлены на рисунке 18.

Примером такой системы является «никотин–вода»,  $T_{ВВ} = 483$  К;  $T_{НВ} = 334$  К.

Анализ диаграммы второго и третьего типов проводится точно так же, как и анализ диаграмм первого типа.



**Рис. 17**  
Диаграмма состояния  
расслаивающихся жидкостей  
с нижней температурой  
взаиморастворения



**Рис. 18**  
Диаграмма состояния  
расслаивающихся жидкостей  
с верхней и нижней температу-  
рой взаиморастворения

### РАВНОВЕСИЯ ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО–ЖИДКОСТЬ

Равновесия в системах «твердое вещество–жидкость» встречаются при изучении различных металлических сплавов, силикатов, водных растворов солей, систем, состоящих из органических соединений и т. д.

Особое значение имеют исследования зависимостей температур начала и конца кристаллизации твердых веществ от состава системы. Графики, выражающие эту зависимость, называются *фазовыми диаграммами* или *диаграммами плавкости*.

Диаграммы плавкости строятся на основании результатов термического анализа, который заключается в наблюдении за скоростью охлаждения расплавленных чистых веществ и их смесей. Изломы на кривых охлаждения (графиках в координатах «температура–время») свидетельствуют об изменении числа фаз в системе.

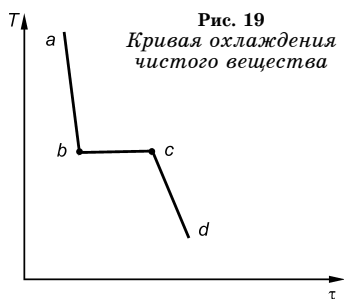
Основные типы диаграмм плавкости для бинарных систем можно свести к следующим:

- 1) диаграммы с простой эвтектикой;
- 2) диаграммы с конгруэнтно плавящимися химическими веществами (т. е. плавящимися без разложения);
- 3) диаграммы с инконгруэнтно плавящимися химическими веществами. Плавление называется инконгруэнтным, если состав жидкости не совпадает с составом твердого вещества, из которого данная жидкость образовалась;

4) диаграммы с ограниченной и неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах.

**Диаграммы плавкости системы с простой эвтектикой.** Диаграммы такого типа отвечают бинарным системам, в которых вещества неограниченно смешиваются в жидком состоянии, образуя гомогенный (однофазный) раствор и практически не растворяются в твердом состоянии, образуя гетерогенную систему из твердых фаз.

Рассмотрим построение и анализ такой диаграммы на примере системы из веществ А и В. Расплавим чистое вещество А и будем его равномерно охлаждать, фиксируя температуру. Нанеся эти данные на график, получим кривую охлаждения (см. рис. 19). Кривая охлаждения любого



чистого вещества (однокомпонентная система  $K = 1$ ) будет состоять из трех участков:  $ab$ ,  $bc$ ,  $cd$ .

Участок  $ab$  соответствует охлаждению чистого жидкого вещества  $A$ , так как охлаждение ведется равномерно, то он соответствует прямой линии, наклоненной под определен-

ным углом. Число степеней свободы ( $C$ ) в такой системе рассчитываем по правилу фаз Гиббса:  $C = K - \Phi + n$ .

Влияние давления на конденсированную систему незначительно, поэтому можно принять  $P = \text{const}$ , и тогда  $n = 1$ , а  $C = 1 - 1 + 1 = 1$  (т. е. температура понижается, но при этом сохраняется жидкая фаза).

Когда в жидкости появятся первые кристаллы, система станет двухфазной (твердая и жидкая фазы), а число степеней свободы:  $C = 1 - 2 + 1 = 0$ . Следовательно, при охлаждении однокомпонентной системы (чистого вещества) температура не может изменяться, на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок — участок  $bc$ .

Охлаждение системы компенсируется теплотой, которая выделяется при кристаллизации. Таким образом, температура горизонтального участка — это температура кристаллизации чистого вещества  $A$ .

Когда вся жидкость закристаллизуется, в системе останется одна фаза — твердая, число степеней свободы снова станет равно 1:  $C = 1 - 1 + 1 = 1$ . Будет понижаться температура уже твердого вещества  $A$ , но с меньшей скоростью, чем жидкого, — участок  $cd$  будет более пологим, чем участок  $ab$ .

Такая же кривая охлаждения соответствует и чистому веществу  $B$ , только горизонтальный участок будет наблюдаться при другой температуре (при температуре плавления  $B$ ).

Теперь к твердому веществу  $A$  добавим 10% вещества  $B$ , смесь расплавим, получим гомогенный жидкий расплав и будем его охлаждать. По результатам охлажде-

ния построим кривую охлаждения (рис. 20), она состоит из четырех участков:  $mn$ ,  $nf$ ,  $fk$ ,  $kl$ .

Участок  $mn$  соответствует охлаждению жидкого расплава:  $C = 2 - 1 + 1 = 2$ .

Как только в расплаве появятся кристаллы вещества  $A$  ( $C = 2 - 2 + 1 = 1$ ), температура системы будет понижаться уже медленнее из-за того, что при образовании кристаллов выделяется теплота, замедляющая охлаждение, на кривой появится изгиб (точка  $n$ ), который будет указывать температуру начала кристаллизации ( $t_n^0$ ). В соответствии с законом Рауля наблюдается понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого жидкого вещества, поэтому  $t_n^0 < t_A^0$ . Следовательно, участок  $nf$  относится к охлаждению системы, состоящей из жидкого расплава и кристаллов вещества  $A$ .

При температуре  $t_k^0$  в системе появляются и кристаллы вещества  $B$ . Так как в твердом состоянии вещества  $A$  и  $B$  совершенно не растворяются друг в друге, а выделяются в виде самостоятельных твердых фаз, то  $\Phi = 3$  (две твердые фазы и жидкая).  $C = 2 - 3 + 1 = 0$ .

Температура остается постоянной, на кривой охлаждения наблюдается горизонтальный участок  $fk$ , температура, которая ему соответствует ( $t_k$ ) — это температура конца кристаллизации 10% расплава вещества  $B$ .

После окончания кристаллизации (жидкая фаза исчезает),  $\Phi = 2$  (кристаллы  $A$  и кристаллы  $B$ ), наблюдается охлаждение гетерогенной твердой системы (участок  $kl$ ):  $C = 2 - 2 + 1 = 1$ .

Вид кривых охлаждения для расплавов других концентраций такой же, только перегиб появляется при строго определенной температуре (т. е. температура начала кристаллизации  $t_n^0$  для расплава индивидуальна). Но конец кристаллизации (горизонтальный участок) для расплавов всех концентраций отвечает одной и той же температуре  $t_k^0$ , ее называют *температурой эвтектики*.

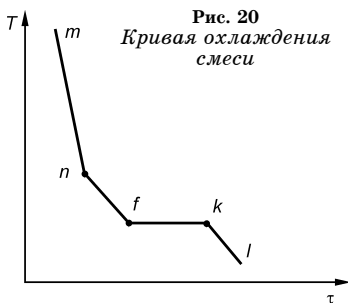


Рис. 20  
Кривая охлаждения смеси

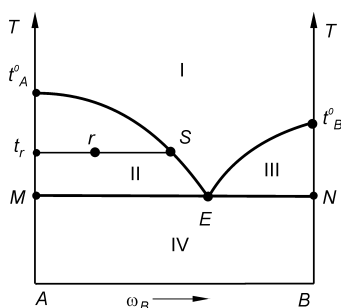


Рис. 21  
Диаграмма плавкости  
системы  
с простой эвтектикой

Таким образом, каждая кривая охлаждения дает возможность определить две температуры — температуру начала кристаллизации  $t_k^0$ , и температуру конца кристаллизации  $t_k^0$ . Для чистых жидкостей они одинаковы.

Если нанести эти температуры на график в координатах « $t^0$ –состав» и соединить между собой все точки начала кристаллизации (линия ликвидус) и все точки конца

кристаллизации (линия солидус), то получим диаграмму плавкости, общий вид которой представлен на рисунке 21.

Линия  $t_A^0 Et_B^0$  — линия ликвидус, линия  $MN$  — линия солидус, они разбили диаграмму на четыре области:

- область I — гомогенный жидкий расплав;
- область II — гетерогенная система, состоящая из кристаллов вещества A и жидкого расплава переменного состава;
- область III — гетерогенная система, состоящая из кристаллов вещества B и жидкого расплава переменного состава;
- область IV — гетерогенная система, состоящая из смеси кристаллов A и B.

Каждая точка на диаграмме называется фигуративной и соответствует одному строго определенному состоянию системы в зависимости от того, где эта точка лежит.

Чтобы найти состав сосуществующих фаз, надо через данную фигуративную точку провести горизонталь до пересечения с граничными линиями, из точки пересечения с одной граничной линией опустить перпендикуляр на ось состава — это даст состав одной фазы, из другой — состав другой фазы. Например, для того чтобы найти состав сосуществующих фаз в точке  $r$ , проведем горизонталь до пересечения с линией ликвидус и опустив перпендикуляр из точки пересечения ( $s$ ), определим массовую долю B в расплаве ( $\omega_B$ ), второй конец горизон-

тали пересекается с левой осью ординат, соответствующей чистому веществу  $A$ , находящемуся при температуре  $t_r$ , ниже температуры его плавления ( $t_A^0$ ), следовательно, вещество  $A$  находится в виде кристаллов.

Диаграмма плавкости позволяет определить не только число фаз и их состав, но и относительные массы фаз, используя правило рычага:

$$\frac{g_{\text{ж}}}{g_{\text{ТВ}}} = \frac{t_r \cdot r}{rs},$$

где  $g_{\text{ж}}$  — масса жидкого расплава, г;  $g_{\text{ТВ}}$  — масса кристаллов, г.

Отрезки  $t_r r$  и  $rs$  измеряются на диаграмме в сантиметрах или миллиметрах (рис. 21). Диаграммы плавкости других типов можно найти в учебниках.

### ЖИДКИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Рассмотрим систему, состоящую из двух взаимно нерастворимых жидкостей и третьего компонента, ограниченно растворимого в обеих жидкостях. После установления равновесия третий компонент будет присутствовать в обеих жидкостях. Если затем в систему ввести еще некоторое количество третьего компонента, он снова распределится пропорционально между жидкими фазами.

#### ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Он устанавливает соотношение концентраций третьего компонента в двух несмешивающихся жидкостях.

Формулировка закона распределения: *отношение концентраций третьего компонента в двух равновесных жидких фазах при постоянной температуре является величиной постоянной.*

Математически закон распределения выразится уравнением:

$$K = \frac{c_3^I}{c_3^{II}}, \quad (3.22)$$

где  $c_3^I$  — концентрация третьего компонента в жидкой фазе I;  $c_3^{II}$  — концентрация третьего компонента в жидкой фазе II;  $K$  — коэффициент распределения, значение которого зависит от температуры.



Закон распределения справедлив при условии, что:

- а) концентрация третьего компонента невелика;
- б) размеры частиц третьего компонента в обеих жидких фазах одинаковы, т. е. не происходит ни диссоциации, ни ассоциации;
- в) введение третьего компонента не вызывает изменения взаимной растворимости жидкостей.

### ЭКСТРАКЦИЯ

Закон распределения широко используется для решения задач, связанных с экстракцией.

*Экстракция — это извлечение вещества из раствора с помощью подходящего растворителя, который не смешивается с раствором, но в котором вещество растворяется лучше, чем в первом растворителе.*

Рассмотрим экстракцию иода из водного раствора сероуглеродом.

Примем, что  $V$  — объем водного раствора,  $\text{см}^3$ ;  $m_0$  — масса иода в этом растворе, г;  $v$  — объем взятого для экстракции сероуглерода,  $\text{см}^3$ .

В результате энергичного встряхивания  $V \text{ см}^3$  водного раствора иода с  $v \text{ см}^3$  сероуглерода в делительной воронке, в водном растворе осталось только  $m_1$  граммов иода. В сероуглерод перешло  $(m_0 - m_1)$  граммов иода.

$$c_{I_2}^{\text{водн}} = \frac{m_1}{V}; \quad c_{I_2}^{CS_2} = \frac{m_0 - m_1}{v}; \quad K = \frac{c_{I_2}^{\text{водн}}}{c_{I_2}^{CS_2}}; \quad K = \frac{m_1 \cdot v}{V \cdot (m_0 - m_1)}.$$

Решим это уравнение относительно  $m_1$ :

$$m_1 = \frac{m_0 \cdot K \cdot V}{KV + v}. \quad (3.23)$$

Если произвести экстракцию повторно, в водном растворе останется  $m_2$  граммов иода, а в объеме  $v$  сероуглерода окажется еще  $(m_1 - m_2)$  граммов иода. Тогда

$$K = \frac{m_2 \cdot v}{V \cdot (m_1 - m_2)}, \quad \text{а} \quad m_2 = \frac{m_1 \cdot K \cdot V}{KV + v};$$

подставив в уравнение  $m_1$ , получаем:

$$m_2 = \frac{K \cdot V \cdot m_0 \cdot K \cdot V}{(KV + v) \cdot (KV + v)} = \frac{m_0 \cdot (K \cdot V)^2}{(KV + v)^2} = m_0 \left( \frac{KV}{KV + v} \right)^2. \quad (3.24)$$

Если экстракцию провести  $n$  раз, то в водном растворе остается:

$$m_n = m_0 \left( \frac{KV}{KV + v} \right)^n. \quad (3.25)$$

Всего будет извлечено  $m$  граммов иода:

$$m = m_0 - m_n = m_0 - m_0 \left( \frac{KV}{KV + v} \right)^n = m_0 \left[ 1 - \left( \frac{KV}{KV + v} \right)^n \right].$$

Проанализируем эту формулу:

1. Предположим, что  $K = 0,01$ , объем водного раствора равен  $1 \text{ дм}^3$  и экстракция проводится в один прием  $0,1 \text{ дм}^3$  органического растворителя, тогда:

$$m_1 = \frac{m_0 \cdot K \cdot V}{KV + v} = m_0 \frac{0,01 \cdot 1}{0,01 \cdot 1 + 0,1} = m_0 \frac{0,01}{0,11} = m_0 \cdot 0,09.$$

В водном растворе осталось около 9% вещества.

2. Разделим объем органического растворителя на 5 порций по  $0,02 \text{ дм}^3$  и проведем экстракцию последовательно 5 раз. После пятой экстракции:

$$m_5 = m_0 \left( \frac{0,01 \cdot 1}{0,01 \cdot 1 + 0,02} \right)^5 = m_0 \cdot 0,0039.$$

Таким образом,  $m_5 \ll m_1$ , т. е. экстракцию проводить выгоднее небольшими порциями многократно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Работа 1.* КРИОСКОПИЯ

**Цели работы:** освоение методики криоскопического метода исследования; выполнение одного из заданий в соответствии с вариантом работы.

#### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Криоскопия (от греч. *kryos* — холод, мороз, и *skopeo* — смотрю, наблюдаю) — это физико-химический метод исследования жидких растворов нелетучих веществ, основанный на понижении температуры замерзания раствора

( $T_{\text{зам}}$ ) по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя ( $T_{\text{зам}}^0$ ). Выше отмечалось, что для растворов неэлектролитов:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot b. \quad (3.26)$$

Если растворенное вещество распадается на ионы, то число частиц в растворе оказывается больше, чем в растворе неэлектролита такой же молярной концентрации. Это увеличение частиц учитывает *изотонический коэффициент Вант-Гоффа* ( $i$ ) — он показывает, во сколько раз увеличилось число частиц в растворе из-за электролитической диссоциации.

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot i \cdot b \quad (3.27)$$

Для сильного электролита изотонический коэффициент ( $i$ ) в разбавленном растворе (когда можно пренебречь взаимодействием между ионами) равен числу ионов  $v$  на которые распадается 1 молекула электролита ( $i = v$ ).

Слабый электролит распадается на ионы только частично. Диссоциация его характеризуется степенью диссоциации ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{\text{число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{общее число молекул } (n)}.$$

Если принять, что  $n$  — начальное число молекул в растворе (до диссоциации);  $\alpha$  — степень диссоциации;  $v$  — число ионов, на которые распадается 1 молекула электролита, то общее число частиц в таком растворе будет складываться из числа ионов:  $n \cdot \alpha \cdot \sum v$  и числа нераспавшихся молекул:  $(n - \alpha \cdot n)$ . Изотонический коэффициент будет равен

$$i = \frac{n - \alpha n + n \alpha v}{n} = \frac{n[1 - \alpha + \alpha v]}{n}. \quad i = 1 + \alpha(v - 1). \quad (3.28)$$

Если измерить  $T_{\text{зам}}^0$  и  $T_{\text{з}}$  и вычислить  $\Delta T_{\text{з}}$ , то можно определить:

- 1) молярную массу растворенного вещества при известной его концентрации;
- 2) концентрацию растворенного вещества при известной его молярной массе;

- 3) степень диссоциации слабого электролита;
- 4) чистоту органического вещества;
- 5) исследовать комплексообразование в растворах.

**Приборы и реактивы:** 1) криоскоп; 2) аналитические весы; 3) пипетки; 4) глюкоза; 5) сахараза.

### МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для определения температуры замерзания растворителя и раствора применяют криоскоп, простейший вид которого представлен на рисунке 22.

**Термометр Бекмана. Его настройка.** Поскольку измерения проводятся при низкой температуре, настройка термометра Бекмана должна производиться непосредственно перед измерением.

Шкала термометра составляет 5 градусов, цена одного самого маленького деления на ней равна  $0,01^\circ$ . Невооруженным глазом можно оценить половину этого деления и вести отсчет с точностью до  $0,005^\circ$ , с помощью лупы можно снимать показания с точностью до  $0,002^\circ$ .

Так как шкала составляет 5 градусов, то понижение температуры ( $\Delta T_3$ ) не должно превышать 5 градусов. Наличие верхнего резервуара с ртутью, соединенного с нижним резервуаром капилляром, позволяет менять массу ртути в нижнем резервуаре, в зависимости от того, в каком температурном интервале проводятся измерения. Ртуту в нижнем резервуаре должно быть столько, чтобы при замерзании чистого растворителя мениск ртути находился в верхней части шкалы. При работе с водными растворами положение мениска ртути в этой зоне должно отвечать  $0^\circ\text{C}$ . Для установления нулевой точки помещают термометр в тающий лед и отмечают уровень ртути в капилляре. Если он окажется в нижней части шкалы, то следует добавить ртуть из верхнего резервуара

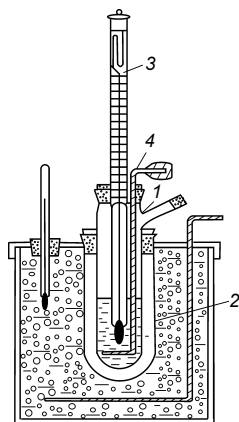


Рис. 22  
Криоскоп

1 — пробирка; 2 — внешняя пробирка; 3 — термометр Бекмана; 4 — мешалка.

в нижний. Для этого, перевернув термометр, зажать верхнюю его часть в кулак и не сильно постучать кулаком по столу, придерживая нижний конец термометра другой рукой. При этом ртуть начнет перетекать из нижнего резервуара в верхний. Когда ртуть заполнит капилляр и сольется со ртутью, находящейся в верхнем резервуаре, следует осторожно перевернуть термометр так, чтобы верхний резервуар оказался несколько выше нижнего, тогда ртуть из него будет перетекать в нижний. Чтобы ускорить этот процесс, нижний резервуар можно поместить под струю холодной воды. После того как некоторое количество ртути из верхнего резервуара перетечет в нижний, термометр надо перевести в вертикальное положение и погрузить в лед. Через несколько минут вынуть термометр из льда, и, держа его правой рукой за среднюю часть, коротким, но сильным ударом верхней части термометра по большому или указательному пальцу левой руки добиться разрыва столбика ртути в месте соединения капилляра с верхним резервуаром ртути. Затем снова поставить термометр в тающий лед и наблюдать положение мениска ртути. Если ртуть на этот раз окажется выше делений шкалы, то вынуть термометр из льда, слегка нагреть нижний резервуар рукой и скопившуюся в капилляре над верхним резервуаром капельку ртути сбросить в него резким ударом верхней части термометра по большому пальцу левой руки. Эти операции иногда приходится повторять несколько раз, чтобы добиться желаемого положения ртути на шкале термометра.

**Приготовление охлаждающей смеси.** В качестве охлаждающей смеси используется смесь измельченного льда (снега) с хлоридом натрия, температура которой определяется соотношением соли и льда. Например, температура смеси, состоящей из 1 части соли и 3 частей льда, составляет  $-21^{\circ}\text{C}$ . Температуру охлаждающей смеси выбирают таким образом, чтобы она была на 2–3 градуса ниже измеряемой температуры замерзания. Для исследуемых в работе растворов она лежит в пределах  $-1\ldots-2^{\circ}\text{C}$ . Поэтому в стакан для охлаждающей смеси помещают снег, смешанный с небольшим количеством воды, чтобы не было воздушных пустот, добавляют  $30\text{ см}^3$  насыщен-

ного раствора хлорида натрия и тщательно перемешивают. Охладительная смесь готова.

**Определение температуры замерзания жидкости.** В измерительную пробирку помещают исследуемую жидкость, опускают мешалку. Термометр Бекмана устанавливают в кольцо мешалки таким образом, чтобы его нижний резервуар не касался ни дна, ни стенок пробирки и был полностью погружен в жидкость, а мешалка могла легко перемещаться вверх и вниз, не задевая термометра. Пробирку с термометром помещают в сосуд с охлаждающей смесью. Жидкость в пробирке перемешивают движением мешалки вверх-вниз со скоростью одно перемещение в секунду. Горизонтальная петля мешалки не должна подниматься выше уровня жидкости. Наблюдают за понижением уровня ртути в капилляре. Если он остается постоянным, то это свидетельствует о нарушении режима охлаждения, приводящего к образованию на стенках пробирки ледяной корки, замедляющей процесс охлаждения. Причиной такого нарушения обыкновенно является или недостаточно интенсивное перемешивание, или слишком низкая температура охлаждающей смеси. В этом случае опыт прекращают, вынимают пробирку из охлаждающей смеси, нагревая ее рукой при непрерывном перемешивании, добиваются, чтобы ртутный столбик стал подниматься, а на стенках пробирки не осталось ледяной корки. В охлаждающую смесь добавляют льда (снега) и отливают некоторое количество воды, что будет повышать температуру охлаждающей смеси.

Опыт возобновляют, пробирку с жидкостью помещают в сосуд с охлаждающей смесью и при непрерывном перемешивании наблюдают за понижением температуры. Ртуть в термометре обычно опускается ниже температуры замерзания вследствие переохлаждения (при образовании в жидкости первых кристаллов выделяется теплота кристаллизации), затем температура быстро поднимается и некоторое время держится постоянной. Это и есть истинная температура замерзания жидкости. Замечают эту температуру, и измерение повторяют. Перед повторным измерением пробирку вынимают из охлаждающей смеси, отогревают рукой до исчезновения кристаллов и снова

помещают в охлаждающую смесь для повторного определения температуры замерзания.

Внимание! Ни в коем случае не следует вынимать термометр Бекмана из пробирки до расплавления кристаллов, так как в противном случае из-за примерзания нижнего ртутного резервуара к стенке или дну пробирки термометр может быть поврежден.

### ВАРИАНТ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ РАСТВОРЕННОГО НЕЭЛЕКТРОЛИТА

Помещают в сухую измерительную пробирку 60 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (масса растворителя должна быть известна с большой точностью, поэтому следует пользоваться мерными пипетками). Измеряют температуру замерзания дистиллированной воды, которая является в данном случае растворителем. Затем в измерительную пробирку помещают 1–2 г исследуемого вещества, масса вещества должна быть точно известна, поэтому навеску взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Измеряют температуру замерзания раствора (не менее 2 измерений).

Результаты измерений заносят в таблицу 3.

Т а б л и ц а 3

	Опыт 1	Опыт 2	Среднее
$T_3^0$ растворителя			
$T_3$ раствора			
$\Delta T = T_3^0 \text{ растворителя} - T_3 \text{ раствора}$			
Масса растворителя ( $m_0$ ), кг			
Масса растворенного вещества ( $m$ ), г			

Молярную массу растворенного вещества рассчитывают по формуле:

$$\Delta T_3 = K \cdot b; b = \frac{m}{M \cdot m_0};$$

$$M = \frac{K \cdot m}{\Delta T_3 \cdot m_0}; K = 1,86 \frac{\text{град} \cdot \text{кг}}{\text{моль}} (\text{H}_2\text{O}).$$

### ВАРИАНТ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕЭЛЕКТРОЛИТА В РАСТВОРЕ

Помещают в сухую измерительную пробирку 60 см<sup>3</sup> исследуемого раствора (масса раствора должна быть известна с большой точностью, поэтому следует пользоваться мерной пипеткой). Измеряют температуру замерзания раствора. Повторяют измерение не менее двух раз, добиваясь сходимости результатов. Затем раствор выливают, измерительную пробирку тщательно промывают растворителем. Помещают в нее 60 см<sup>3</sup> чистого растворителя. Определяют температуру замерзания чистого растворителя.

Результаты измерений заносят в таблицу 4.

Т а б л и ц а 4

	Опыт 1	Опыт 2	Среднее
$T_{\text{з}}$ раствора			
$T_{\text{з}}^0$ растворителя			

Моляльную концентрацию растворенного неэлектролита рассчитывают по формуле:

$$b = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K_{\text{зам}}}; \quad K_{\text{зам}} = 1,86 \frac{\text{град} \cdot \text{кг}}{\text{моль}} (\text{H}_2\text{O}).$$

### Работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТИ

**Цель работы:** определить теплоту испарения  $\text{CCl}_4$ .

#### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Переход вещества из жидкого состояния в парообразное называется в общем случае *парообразованием*. Различают две формы этого процесса: *испарение*, когда парообразование происходит с поверхности жидкости, и *кипение*, когда парообразование происходит не только с поверхности, но и по всему объему, путем выделения пузырьков пара. Испарение жидкости происходит при любой температуре, кипение — только при такой температуре, при которой давление насыщенного пара над жидкостью достигает величины внешнего давления.



Количество теплоты, которое поглощает жидкость при изотермическом испарении жидкости, находящейся в равновесии со своим насыщенным паром, называется *теплотой испарения*. В зависимости от количества вещества, к которому ее относят, различают *молярную теплоту испарения* ( $\Delta H_{\text{исп}}$ ) — количество теплоты, необходимое для испарения 1 моля вещества (Дж/моль), и *удельную теплоту испарения* ( $\Delta h_{\text{исп}}$ ) — количество теплоты, необходимое для испарения 1 г (или кг) вещества (Дж/г, Дж/кг). Между собой эти величины связаны уравнением:

$$\Delta H_{\text{исп}} = M \cdot \Delta h_{\text{исп}}, \quad (3.29)$$

где  $M$  — молярная масса жидкости.

Величина молярной теплоты испарения позволяет судить об интенсивности межмолекулярных взаимодействий в жидкости: чем она больше, тем прочнее связи между молекулами, тем больше энергии надо затратить, чтобы их разорвать.

Измерение теплоты испарения основано на том, что к кипящей жидкости подводится строго определенное количество энергии и фиксируется количество пара, который при этом образуется.

В качестве источника энергии используется электрический нагреватель. Теплота, которая подводится с его помощью, рассчитывается по уравнению:

$$Q = I \cdot U \cdot \tau, \quad (3.30)$$

где  $I$  — сила тока, А;  $U$  — напряжение, В;  $\tau$  — время.

Она расходуется на испарение кипящей жидкости и на излучение:

$$I \cdot U \cdot \tau = g \cdot \Delta h_{\text{исп}} + \chi, \quad (3.31)$$

где  $g$  — масса собранного конденсата пара, г;  $\Delta h_{\text{исп}}$  — удельная теплота испарения жидкости, Дж/г;  $\chi$  — потери теплоты на излучение, Дж.

Потери теплоты на излучение пропорциональны поверхности теплоизлучения и разности температур кипящей жидкости и окружающей среды. Следовательно, если опыт провести дважды, то можно их исключить при совместном решении двух уравнений:

$$\begin{cases} I_1 \cdot U_1 \cdot \tau_1 = g_1 \cdot \Delta h_{\text{исп}} + \chi & (\text{опыт 1}) \\ I_2 \cdot U_2 \cdot \tau_2 = g_2 \cdot \Delta h_{\text{исп}} + \chi & (\text{опыт 2}) \end{cases}$$

Причем опыты № 1 и № 2 следует проводить строго в течение одного и того же времени, тогда  $\tau_1 = \tau_2$ .

$$(I_2 \cdot U_2 - I_1 \cdot U_1) \tau = \Delta h_{\text{исп}} (g_2 - g_1)$$

$$\Delta h_{\text{исп}} = \frac{(I_2 U_2 - I_1 U_1) \cdot \tau}{g_2 - g_1}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{г}}, \quad (3.32)$$

где  $\Delta H_{\text{исп}} = M \cdot \Delta h_{\text{исп}}$ , Дж/моль.

**Приборы и реактивы:** 1) прибор для испарения жидкости; 2) конические колбы с притертыми пробками — 3 шт; 3) источник постоянного тока; 4)  $\text{CCl}_4$ .

#### МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Установка для измерения теплоты испарения (рис. 23).

Прибор состоит из кипятильника 1 и холодильника 2. Через отверстие в пришлифованной пробке 3 с помощью толстых медных проводов в кипятильник вставлен нихромовый спиральный нагреватель 4 сопротивлением  $\sim 30$  Ом, присоединенный через реостаты 7 и 8 к источнику постоянного тока. Верхняя часть кипятильника покрыта термоизолирующей оболочкой (из войлока) во избежание конденсации паров на стенках.

В прибор наливают через патрубок 5 исследуемую жидкость примерно на 2–3 см ниже патрубка и закрывают его пробкой. Окружают кипятильник термоизолирующей оболочкой. Пускают воду в холодильник 2. К нижней части холодильника с помощью корковой пробки с канавкой для выхода воздуха присоединяют коническую колбочку. Нагреватель присоединяют к источнику постоянного тока 11 и с помощью

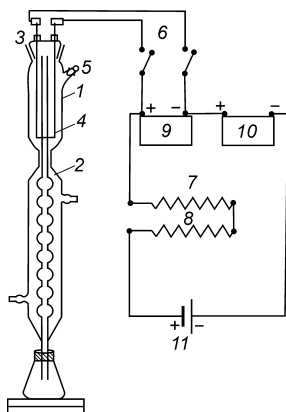


Рис. 23  
Схема установки для измерения теплоты испарения

ключа *б* при введенных реостатах *7* и *8* включают ток. Затем с помощью реостатов доводят напряжение до заданного для опыта № 1. Пока жидкость нагревается, взвешивают две конические колбы с притертыми пробками, в них будет собираться конденсат в результате опытов № 1 и № 2.

После закипания жидкости и установления постоянной скорости стекания конденсата в колбу (~2 минуты после закипания) заменяют подставленную колбу взвешенной и одновременно включают секундомер. Конденсат собирают 300 с (точно!), и в это время записывают значения *I* и *U* (на рис. 23 *9* — вольтметр, *10* — амперметр). Через 300 с заменяют взвешенную колбу вспомогательной. Взвешенную колбу закрывают пробкой и временно отставляют.

Затем также проводят опыт № 2, увеличивая напряжение до заданного значения *U*<sub>2</sub>.

По окончании опыта № 2 заменяют взвешенную колбу вспомогательной и немедленно выключают ток.

После выключения тока взвешивают колбы с конденсатом с точностью до 0,01 г и выливают весь конденсат в кипятильник.

Результаты измерений вносят в таблицу 5.

Т а б л и ц а 5

Данные опыта	Опыт № 1	Опыт № 2
Показания вольтметра в делениях шкалы		
Напряжение <i>U</i> , В		
Показания амперметра в делениях шкалы		
Сила тока <i>I</i> , А		
Мощность <i>W</i> = <i>IU</i> , Вт		
Масса колбы с конденсатом, г		
Масса пустой колбы, г		
Масса конденсата <i>g</i> , г		

$$\Delta h_{\text{исп}} = \frac{(I_2 U_2 - I_1 U_1) \cdot 300}{g_2 - g_1}, \frac{\text{Дж}}{\text{г}};$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = M \cdot \Delta h_{\text{исп}}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

### Работа 3. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

**Цель работы:** построение диаграммы плавкости системы «фенол–нафталин».

#### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

*Диаграмма плавкости — это графическая зависимость температур начала и конца кристаллизации от состава системы.*

Диаграммы плавкости дают возможность определить:

1) температуру, при которой начнется и при которой закончится кристаллизация расплава данного состава (или начнется и закончится плавление кристаллической системы данного состава);

2) состав и относительные массы сосуществующих фаз при заданных температуре и составе.

**Приборы и реактивы:** 7 пробирок с мешалками, термометрами на 150°C и пробками, водяная баня, 7 широких пробирок (воздушная рубашка), нафталин, фенол.

#### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В чистые сухие пробирки насыпают нафталин и фенол в соответствии с таблицей 6.

Т а б л и ц а 6

№ пробирки	Масса, г		ω, 100% фенола		
	нафталина	фенола			
1	6	—	0	τ, мин	
				t°, C	
2	5	1		τ, мин	
				t°, C	
3	4	2		τ, мин	
				t°, C	
4	3	3		τ, мин	
				t°, C	
5	2	4		τ, мин	
				t°, C	
6	1	5		τ, мин	
				t°, C	
7	—	6	100	τ, мин	
				t°, C	

Пробирки закрывают пробками, в отверстия которых вставляют термометры со шкалой  $150^{\circ}\text{C}$  и мешалки. Помещают в водяную баню, нагретую до необходимой температуры, после того как содержимое пробирки расплавится и несколько перегреется, пробирку переносят в более широкую пробирку (воздушная рубашка). И через каждые 30 с записывают температуру. Измерения ведутся при непрерывном перемешивании охлаждаемого расплава. После появления первых кристаллов перемешивание прекращают.

Для чистых веществ наблюдение за температурой прекращается после температурной остановки (появления первых кристаллов). Для смесей наблюдение прекращается после застывания всей массы. Результаты измерений температуры заносят в таблицу 6.

На основании данных таблицы 6 строят кривые охлаждения, по которым определяют  $t^{\circ}$  начала и  $t^{\circ}$  конца кристаллизации смеси данного состава. Заполняется таблица 7.

Т а б л и ц а 7

№ пробирки	$\omega$ фенола, %	$t^{\circ}$ начала кристаллизации	Отвердевание эвтектики	
			$t^{\circ}, \text{C}$	продолжительность температурной остановки

По данным таблицы 7 проводится построение диаграммы плавкости системы «нафталин–фенол».

#### Работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

**Цель работы:** определение коэффициента распределения иода ( $\text{I}_2$ ) между водой и четыреххлористым углеродом ( $\text{CCl}_4$ ).

#### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

*Если к системе, состоящей из двух практически не смешивающихся друг с другом жидкостей, добавить третье вещество, то после установления равновесия оно*

будет находиться в обоих жидких слоях в строго определенном и постоянном при данной температуре соотношении. Эта закономерность получила название *закона распределения*. Если растворенное вещество в обеих жидкостях имеет одинаковую молярную массу (т. е. не происходит ни ассоциация, ни диссоциация его молекул), то закон распределения запишется в виде уравнения:

$$K = \frac{a_i^I}{a_i^{II}},$$

где  $a_i^I$  — активность растворенного ( $i$ -го) вещества в жидкости  $I$ ;  $a_i^{II}$  — активность растворенного ( $i$ -го) вещества в жидкости  $II$ ;  $K$  — коэффициент распределения, который зависит только от температуры.

Для разбавленных растворов вместо активностей можно использовать молярные концентрации:

$$K = \frac{c_i^I}{c_i^{II}}.$$

В случаях, когда растворенное вещество может подвергаться ассоциации или диссоциации, применяется *уравнение Шилова*:

$$K = \frac{c_i^I}{(c_i^{II})^n}, \quad (3.33)$$

где  $n$  — эмпирический показатель, который не зависит от концентрации и характеризуется свойствами данных трех компонентов.

Условно в числитель ставят концентрацию в верхнем слое, а в знаменатель — в нижнем и в степень  $n$  возводят знаменатель.

Закон распределения и значение коэффициента распределения широко используются для решения задач, связанных с экстракцией.

**Реактивы:** 1) 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствор Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (тиосульфат натрия); 2) 0,001 моль/дм<sup>3</sup> раствор Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3) раствор крахмала; 4) 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствор I<sub>2</sub> в CCl<sub>4</sub>; 5) CCl<sub>4</sub>.

**Посуда:** 1) колбы с притертыми пробками на 200 см<sup>3</sup> — 4 шт.; 2) делительная воронка на 130–150 см<sup>3</sup>; 3) аппарат для встряхивания («трясучка»); 4) колба для разделенных слоев на 150 см<sup>3</sup> — 2 шт.; 5) бюретка для титрования

0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (органического слоя); 6) бюретка для титрования 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (водного слоя); 7) конические колбы для титрования — 2 шт.; 8) пипетки на 25 см<sup>3</sup> и 2 см<sup>3</sup>; 9) цилиндр на 100 см<sup>3</sup>.

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

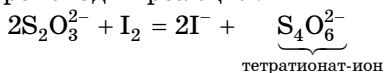
В колбах с притертыми пробками на 200 см<sup>3</sup> готовят 4 раствора в соответствии с таблицей 8.

Колбы с закрытыми пробками помещают в аппарат для встряхивания на 30–40 мин. Затем оставляют в покое на 15–20 мин до расслоения жидкостей и осторожно переливают в делительную воронку, через несколько минут отделяют водный и неводный слои, помещают их в разные колбы. Каждый из растворов (водный и неводный) можно считать равновесными, концентрации иода в них определяют титрованием.

Т а б л и ц а 8

Номер смеси	Объем раствора иода в CCl <sub>4</sub> , см <sup>3</sup>	Объем CCl <sub>4</sub> , см <sup>3</sup>	Объем воды, см <sup>3</sup>
1	5	15	100
2	10	10	100
3	12	8	100
4	15	5	100

**Титрование неводного слоя.** В колбу для титрования помещают 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, отбирают пипеткой с помощью груши 2 см<sup>3</sup> пробы, добавляют 5 капель раствора крахмала и титруют 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вода добавляется в пробу для титрования в связи с тем, что тиосульфатом натрия можно титровать только водный раствор. В процессе титрования колбочку все время встряхивают, чтобы иод постепенно экстрагировался в водный слой. Титрование продолжают до момента обесцвечивания водного слоя, при условии полной экстракции иода из органического слоя в водный. При титровании происходит реакция:



Т а б л и ц а 9

№ смеси	Количество 0,001 моль/дм <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , израсходованного на титрование водного слоя			C <sub>I</sub> в водном слое	Количество 0,05 моль/дм <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , израсходованного на титрование неводного слоя			C <sub>I</sub> в неводном слое	$K = \frac{c_{I_2}^I}{c_{I_2}^{II}}$
	1 тит	2 тит	3 тит		1 тит	2 тит	3 тит		

Каждый раствор титруют три раза и берут средний результат.

**Титрование водного слоя.** В колбу для титрования помещают 25 см<sup>3</sup> водного слоя, добавляют 5 капель крахмала и титруют 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до исчезновения синей окраски.

Каждый раствор титруют три раза и берут средний результат.

Концентрацию иода в водном и неводном слоях рассчитывают по формуле:

$$c_{\text{сл}} \cdot V_{\text{сл}} = c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}, \quad c_{\text{сл}} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{сл}}},$$

где  $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  — концентрация раствора тиосульфата натрия;  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование;  $V_{\text{сл}}$  — объем слоя, взятого на титрование (в случае титрования неводного слоя добавленную воду не учитывают).

Результаты эксперимента заносят в таблицу 9.

### ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В каких случаях число составных частей и число независимых компонентов не совпадают?
2. Изобразите диаграмму состояния воды. Сколько степеней свободы имеет система, описываемая точкой, которая находится:



- а) в любой из трех областей;
  - б) на одной из линий;
  - в) на пересечении трех линий?
3. Система, состоящая из водного раствора сульфата натрия, кристаллов этой соли и водяного пара, находится при постоянном давлении. Сколько степеней свободы имеет данная система?
  4. Как изменяется температура плавления льда при повышении внешнего давления? Чем это можно объяснить?
  5. Что называется удельной теплотой испарения?
  6. Чем отличается молярная теплота испарения от удельной?
  7. Как зависит величина молярной теплоты испарения от прочности связей между молекулами жидкости?
  8. Молярная теплота испарения воды равна  $43,09 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Давление насыщенного водяного пара при температуре  $40^\circ\text{C}$  равно  $55,3 \text{ мм рт. ст.}$ . Чему равно давление насыщенного пара при температуре  $50^\circ\text{C}$ ?
  9. Давление паров над жидким галлием при температуре  $1029^\circ\text{C}$  равно  $0,01 \text{ мм рт. ст.}$ , а при  $1154^\circ\text{C}$  —  $0,1 \text{ мм рт. ст.}$ . Чему равна молярная теплота испарения галлия?
  10. При температуре  $363 \text{ К}$  давление паров бензола равно  $135775 \text{ Па}$ , а толуола —  $54107 \text{ Па}$ . Какой должна быть молярная доля бензола в смеси, чтобы она закипела при температуре  $363 \text{ К}$  и нормальном атмосферном давлении?
  11. Молярная энтальпия плавления льда равна  $6,01 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а энтальпия испарения воды  $41,09 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Чему примерно равна молярная энтальпия возгонки льда?
  12. Чему равна температура кипения  $10\%$ -го раствора сахарозы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ?
  13. Раствор, содержащий  $5,00 \text{ г}$  неэлектролита в  $100,0 \text{ г}$  воды, кипит при  $100,42^\circ\text{C}$ . Вычислите молярную массу неэлектролита.
  14. При  $80^\circ\text{C}$  давление пара над бензолом равно  $10\cdot 10^5 \text{ Па}$ , а над метилбензолом  $4\cdot 10^4 \text{ Па}$ . Найдите молярную долю метилбензола в паре, равновесном с жидкой смесью бензола и метилбензола, при  $80^\circ\text{C}$  при условии, что молярная доля метилбензола в жидкой смеси равна  $0,60$ .
  15.  $5 \text{ г}$  синтезированного органического вещества оказалось растворенным в  $1,00 \text{ дм}^3$  воды. Вычислите массу этого соединения, экстрагируемую  $50 \text{ см}^3$  эфира за один раз, и за два раза, но по  $25 \text{ см}^3$ . Коэффициент распределения вещества между эфиром и водой при комнатной температуре равен  $40,0$ .
  16. После растворения  $0,9 \text{ г}$  органического вещества в  $10 \text{ г}$  воды ее температура замерзания стала равной  $-0,93^\circ\text{C}$ . Чему равна молярная масса растворенного вещества?

17. Серебро для изготовления монет плавится при  $875^{\circ}\text{C}$ , а особо чистое — при  $960^{\circ}\text{C}$ . Аналитически определено, что наиболее существенная примесь в серебре — это медь. При условии, что криоскопическая постоянная серебра равна  $48,6 \text{ K}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ , найдите массовую (в %) долю меди в монетах.
18. Объясните с точки зрения межмолекулярного взаимодействия причины положительных и отрицательных отклонений от закона Рауля.
19. Температура кипения бензола  $278,6 \text{ K}$ , а четыреххлористого углерода —  $250,2 \text{ K}$ . Над какой из этих жидкостей больше давление насыщенного пара? Какая из этих жидкостей является более летучей?
20. Что называется диаграммой плавкости?
21. Какие сведения можно получить на основе диаграммы плавкости?
22. Каким системам соответствуют диаграммы плавкости с простой эвтектикой?
23. Изобразите кривую охлаждения чистого вещества.
24. Чем отличается кривая охлаждения чистого вещества от кривой охлаждения смеси двух веществ?
25. Какие сведения необходимо иметь, чтобы построить диаграмму плавкости?
26. В чем смысл закона распределения?
27. В каком случае используется уравнение Шилова?
28. Что называется экстракцией?
29. Зачем при титровании неводного раствора иода раствором тиосульфата натрия добавляется вода? Что служит индикатором при этом титровании?
30. Коэффициент распределения вещества S между эфиром и водой равен 5,0. Раствор, содержащий  $10,0 \text{ г S}$  в  $500 \text{ см}^3$  воды, обрабатывают  $100 \text{ см}^3$  эфира. Какое из перечисленных значений: 2,5; 5,0; 7,5 или 12,5 г — соответствует массе вещества S, экстрагированной из воды?



## ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

# ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

---

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

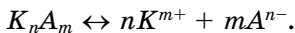
---

Различают 2 основные группы проводников электрического тока: *проводники I рода*, электрическая проводимость которых обусловлена электронами (металлы, графит), и *проводники II рода*, обладающие ионной проводимостью (расплавы и растворы электролитов). В электрохимии рассматривают проводники II рода.

### ДВИЖЕНИЕ ИОНОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Согласно теории Аррениуса, электролиты в водном растворе диссоциируют на заряженные частицы — ионы, которые и являются переносчиками электричества. Не все электролиты диссоциируют в одинаковой степени: одни — сильные электролиты, диссоциируют в растворе полностью; другие — слабые электролиты — лишь частично, при этом доля распавшихся молекул — степень диссоциации ( $\alpha$ ) зависит от концентрации электролита и температуры.

В растворе слабого электролита между недиссоциированными молекулами и ионами устанавливается равновесие:



Константа равновесия процесса электролитической диссоциации называется *константой диссоциации* ( $K_d$ ).

Для бинарного электролита:



константа диссоциации ( $K_d$ ) и степень диссоциации ( $\alpha$ ) связаны законом разбавления Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (4.1)$$

Ионы в растворе электролита находятся в непрерывном беспорядочном движении.

При наложении внешнего электрического поля на хаотичное тепловое движение ионов накладывается ориентированное поступательное движение к поверхности электродов: катионов — к отрицательному, а анионов — к положительному электроду. На скорость передвижения катионов  $U_+$  и анионов  $U_-$  в преимущественном направлении влияет ряд факторов:

а) размер иона: чем меньше ион, тем он более подвижен, при этом следует помнить, что ионы в водном растворе гидратированы и, значит, речь идет о размерах гидратированного иона;

б) заряд иона: скорость движения иона тем больше, чем выше его заряд; однако надо иметь в виду, что с увеличением заряда увеличивается размер гидратной оболочки, что снижает подвижность иона;

в) напряженность внешнего электрического поля (отношение разности потенциалов между электродами к расстоянию между ними); чтобы исключить влияние этого фактора, принято сравнивать *абсолютные* скорости движения ионов ( $U_+$ ,  $U_-$ ): *абсолютной скоростью иона называют скорость его передвижения в поле с напряженностью 1 В·см<sup>-1</sup>*;

г) концентрация электролита: с уменьшением концентрации электролита в растворе абсолютные скорости ионов растут, так как увеличивается расстояние между ними и уменьшаются силы электростатического взаимодействия. При бесконечном разбавлении  $c \rightarrow 0$ , абсолютные скорости ионов ( $U_+$ ,  $U_-$ ) достигают максимального значения;

д) температура: абсолютная скорость движения любого иона тем больше, чем меньше вязкость растворителя  $\eta$ . С увеличением температуры вязкость растворителя

уменьшается и абсолютная скорость движения ионов растёт. В широком диапазоне температур

$$U_0 \cdot \eta = \text{const}, \quad (4.2)$$

где  $U_0$  — абсолютная скорость иона при бесконечном разбавлении;

е) аномально высокими значениями абсолютных скоростей в водных растворах обладают ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Это принято объяснять особым механизмом движения этих ионов в водных растворах — *эстафетным*.

Между ионами гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  и молекулами воды  $\text{H}_2\text{O}$ , а также гидроксид-ионами  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  происходит обмен ионами  $\text{H}^+$ . Эти процессы протекают с огромной скоростью — средняя продолжительность существования иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  составляет около  $10^{-11}$  секунд. В отсутствие внешнего поля такой обмен протекает в любых направлениях; под действием электрического поля передача ионов  $\text{H}^+$  происходит направленно.

Величина, характеризующая способность веществ проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля, называется *электрической проводимостью*.

Электрическая проводимость ( $L$ ) — величина, обратная электрическому сопротивлению проводника ( $R$ ). Измеряется в сименсах (См):  $\text{См} = \text{Ом}^{-1}$ .

Так как

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

то

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \aleph \frac{S}{l}, \quad (4.3)$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление;  $\aleph$  — удельная электрическая проводимость;  $S$  — площадь сечения проводника;  $l$  — длина проводника.

Электрическая проводимость в растворах электролита зависит от числа ионов в объеме раствора между электродами и скорости их движения.

Для оценки проводимости растворов и влияния на нее различных факторов применяют две величины: удельную ( $\aleph$ ) и молярную ( $\lambda$ ) электрическую проводимость.

## УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

*Удельной электрической проводимостью ( $\kappa$ ) называют электропроводность раствора, находящегося между параллельными электродами площадью  $1 \text{ см}^2$ , расположенными на расстоянии  $1 \text{ см}$ .*

Удельная электрическая проводимость измеряется в  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$  или  $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ . Удельная электрическая проводимость раствора электролита зависит от природы электролита, концентрации раствора и температуры.

Графическая зависимость удельной электрической проводимости водных растворов слабых и сильных электролитов от концентрации (рис. 24) проходит через точку максимума.

В разбавленных растворах сильных электролитов ( $\alpha = 1$ ) удельная электрическая проводимость растет пропорционально числу ионов в  $1 \text{ см}^3$ , увеличивающемуся с концентрацией; в концентрированных растворах ионная атмосфера значительно уменьшает скорость движения ионов и  $\kappa$  падает.

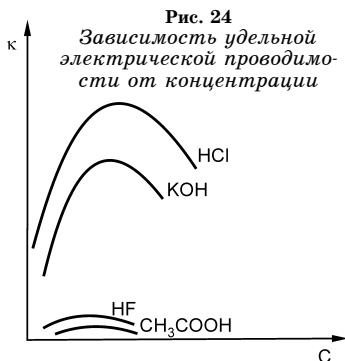
В растворах слабых электролитов с увеличением концентрации раствора уменьшается степень диссоциации  $\alpha$  и электропроводность падает из-за уменьшения числа ионов в  $1 \text{ см}^3$  раствора.

Удельная электрическая проводимость растворов электролитов зависит от температуры; повышение температуры увеличивает электропроводность растворов электролитов, так как скорость ионов растет:

$$\kappa_{T_2} = \kappa_{T_1} [1 + (T_2 - T_1)], \quad (4.4)$$

где  $\alpha$  — температурный коэффициент проводимости.

Для солей в водных растворах  $\alpha \approx 0,02$ , т. е. повышение температуры на  $1^\circ$  приводит к увеличению электропроводности примерно на  $2\%$ , поэтому измеряют электрическую проводимость при постоянной температуре.



Отношение расстояния между электродами  $l$  к их площади называют постоянной электролитической (кондуктометрической) ячейки

$$\frac{l}{S} = K. \quad (4.5)$$

Подставляя (4.5) в уравнение (4.3), получим:

$$\aleph = KL. \quad (4.6)$$

Величину  $K$  определяют экспериментально (см. экспериментальную часть).

### МОЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

*Молярная электрическая проводимость* — мера электрической проводимости всех ионов, образующихся при диссоциации 1 моля электролита при данной концентрации.

*Молярная электрическая проводимость равна электрической проводимости такого объема ( $V$ , см<sup>3</sup>) раствора, в котором содержится 1 моль растворенного электролита, причем электроды находятся на расстоянии 1 см друг от друга.*

Из определений удельной и молярной электрических проводимостей следует, что они связаны соотношением:

$$\lambda = \frac{\aleph \cdot 1000}{c}, \quad (4.7)$$

где  $c$  — концентрация, моль·дм<sup>-3</sup>;  $\lambda$  — молярная электрическая проводимость, См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>;  $\aleph$  — удельная электрическая проводимость, См·см<sup>-1</sup>.

Поскольку электрическая проводимость объема раствора электролита определяется количеством в этом объеме ионов, переносящих электричество, и скоростью их миграции, для молярной проводимости справедливо соотношение:

$$\lambda = \alpha F(U_+ + U_-), \quad (4.8)$$

где  $U_+$ ,  $U_-$  — абсолютные скорости движения ионов;  $\alpha$  — степень диссоциации электролита;  $F$  — число Фарадея,

т. е. количество электричества, которое несет 1 моль однозарядных катионов или анионов.

$$F = N_A \cdot e,$$

где  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$  — число Авогадро,  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл — заряд электрона.

При разбавлении раствора молярная электрическая проводимость как сильных, так слабых электролитов возрастает: для слабых электролитов — вследствие увеличения степени диссоциации ( $\alpha$ ), для сильных — в результате повышения абсолютной скорости движения ионов ( $U_+$ ,  $U_-$ ).

Предельное значение  $\lambda^0$ , отвечающее молярной электрической проводимости гипотетического бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами, в соответствии с (4.8) может быть выражено соотношением:

$$\lambda^0 = F(U_{0+} + U_{0-}). \quad (4.9)$$

Произведения  $F \cdot U_{0+} = \lambda_+^0$  и  $F \cdot U_{0-} = \lambda_-^0$  называются *предельными молярными проводимостями*, или *предельными подвижностями* катионов и анионов.

Уравнение (4.9) можно записать в виде:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \quad (4.10)$$

*Молярная электрическая проводимость электролита при бесконечном разбавлении ( $\lambda_0$ ) равна сумме предельных подвижностей анионов и катионов.*

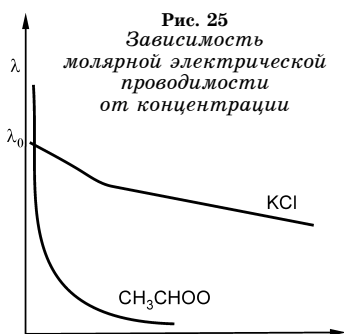
Соотношение (4.10) установлено Кольраушем и называется *законом независимого движения ионов*.

Предельная подвижность ионов зависит только от природы растворителя и температуры; для многих ионов эта величина экспериментально определена и приведена в справочниках [1].

Характер зависимости молярной электрической проводимости от концентрации (см. рис. 25) для сильных и слабых электролитов различен, поскольку влияние концентрации обусловлено различными причинами.



**Слабые электролиты.** Молярная электрическая проводимость растворов слабых электролитов меньше, чем сильных. Это связано с тем, что даже при низких концентрациях степень диссоциации слабых электролитов мала ( $\alpha < 1$ ), следовательно, несмотря на то, что в объеме раствора, заключенного между электродами, содержится 1 моль электролита, ионов — переносчиков электрического тока в этом объеме меньше, чем в растворе сильного электролита. Повышение молярной электрической проводимости слабых электролитов при разбавлении растворов связано именно с увеличением степени диссоциации (рис. 25).



Повышение молярной электрической проводимости слабых электролитов при разбавлении растворов связано именно с увеличением степени диссоциации (рис. 25).

Из уравнений (4.8) и (4.9) следует:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha \frac{U_+ + U_-}{U_{0+} + U_{0-}} = \alpha \cdot f_\lambda, \quad (4.11)$$

где

$$f_\lambda = \frac{U_+ + U_-}{U_{0+} + U_{0-}} —$$

коэффициент электрической проводимости, характеризующийся степенью торможения ионов.

Абсолютные скорости движения ионов в разбавленных растворах электролитов ( $U_+$ ,  $U_-$ ) и в бесконечно разбавленных ( $U_{0+}$ ,  $U_{0-}$ ) близки между собой ( $f_\lambda \approx 1$ ), поэтому

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha. \quad (4.12)$$

Таким образом, степень диссоциации электролита в растворе заданной концентрации можно рассчитать, если измерить молярную электрическую проводимость этого раствора и знать  $\lambda_0$ .

**Сильные электролиты.** Для сильных электролитов, диссоциирующих полностью ( $\alpha = 1$ ),

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = f_\lambda. \quad (4.13)$$

Таким образом, уменьшение молярной электрической проводимости при переходе от бесконечно разбавленного раствора к растворам конечных концентраций связано только с уменьшением скоростей движения ионов.

Дебаем и Онзагером предложена теория электрической проводимости растворов сильных электролитов. Теория представляет собой развитие основных положений электростатической теории растворов, согласно которой вокруг каждого иона формируется ионная атмосфера и свойства раствора определяются электростатическим взаимодействием центрального иона и его ионной атмосферы. При движении иона в электрическом поле наличие ионной атмосферы вызывает появление двух эффектов, тормозящих движение иона в растворе: *релаксационного эффекта*, обусловленного нарушением симметрии ионной атмосферы вокруг центрального иона, и *электрофоретического эффекта*, обусловленного движением иона против потока сольватированных ионов противоположного знака.

Силы релаксационного и электрофоретического торможения определяются ионной силой раствора, природой растворителя и температурой. Для данного электролита при прочих постоянных условиях эти силы возрастают с увеличением концентрации раствора.

Зависимость  $\lambda$  от концентрации для 1,1-валентного электролита согласно теории Дебая–Онзагера выражается уравнением:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c}, \quad (4.14)$$

где  $A$  — константа, полученная с учетом сил релаксационного и электрофоретического торможения.

Эта зависимость  $\lambda$  от  $c$  для разбавленных растворов сильных электролитов была экспериментально установлена Кольраушем, и теория Дебая–Онзагера явилась ее теоретическим обоснованием.

Уравнение (4.14) хорошо согласуется с экспериментальными данными для разбавленных растворов (до  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) и позволяет рассчитать для сильных электролитов  $\lambda_0$  экстраполяцией зависимости  $\lambda = f(\sqrt{c})$  до  $c = 0$ .

---

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

---

Измерения электрической проводимости растворов производят с помощью приборов, называемых *кондуктометрами*. Методика выполнения измерений описана в инструкции, прилагаемой к используемому прибору.

Любые исследования, основанные на измерении электрической проводимости, объединяются под названием *кондуктометрии*. Кондуктометрические методы применяются для изучения свойств как сильных, так и слабых электролитов.

Удельная электрическая проводимость раствора пропорциональна проводимости  $L$ , измеряемой с помощью кондуктометра:

$$\kappa = KL, \quad (4.15)$$

причем коэффициент пропорциональности  $K$ , называемый константой кондуктометрической ячейки, представляет собой отношение расстояния между электродами  $l$  к площади электрода  $S$ . Практически величину  $K$  определяют путем измерения электрической проводимости  $L$  раствора электролита (обычно хлорида калия), удельная проводимость которого  $\kappa$  известна (см. Приложение, табл. 2). Определение константы ячейки предшествует любым кондуктометрическим исследованиям.

### *Работа 1.*

## ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Цель работы:** определение степени диссоциации электролитов при разных концентрациях и константы диссоциации.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ЯЧЕЙКИ

Растворением навески хлорида калия в дистиллированной воде готовят раствор, концентрация которого равна  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>. Путем разбавления этого раствора в мерных колбах емкостью  $50$  см<sup>3</sup> готовят стандартные растворы хлорида калия:  $c = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup> и  $c = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>.

Колбы с растворами выдерживают в течение 20–25 минут в термостате при температуре  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Кондуктометрическую ячейку тщательно промывают дистиллированной водой, ополаскивают стандартным раствором  $\text{KCl}$   $c = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>, после чего помещают в термостат и наливают такое количество раствора, чтобы уровень жидкости был на 3–5 мм выше верхнего края электродов. Следует помнить, что при всех измерениях объем раствора должен быть одним и тем же.

Подсоединяют электроды к кондуктометру и измеряют электрическую проводимость первого раствора  $L_1$ . Затем ячейку заполняют вторым стандартным раствором ( $c = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>) и измеряют его проводимость  $L_2$ .

По таблице 2 Приложения находят величины удельной электрической проводимости 0,01 моль/дм<sup>3</sup> ( $\kappa_1$ ) и 0,02 моль/дм<sup>3</sup> ( $\kappa_2$ ) растворов  $\text{KCl}$ . Для обоих растворов вычисляют константу ячейки ( $K_1$  и  $K_2$ ) и находят среднее значение  $K$ , которое в дальнейшем используют при всех измерениях.

#### ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ВОДЫ

При малых концентрациях растворов их электрическая проводимость становится сравнимой с проводимостью воды, которая в этих случаях должна учитываться.

Кондуктометрическую ячейку тщательно промывают дистиллированной водой, после чего при постоянной температуре  $25^\circ\text{C}$  измеряют ее проводимость  $L$  и вычисляют удельную проводимость  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ . Удельная проводимость воды должна быть не более  $5 \cdot 10^{-6}$  См·см<sup>-1</sup>. При исследовании сильно разбавленных растворов из измеренной проводимости раствора необходимо вычесть проводимость воды.

#### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ И ИЗМЕРЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ

Готовят исходный раствор уксусной, муравьиной, хлоруксусной кислоты, гидроксида аммония или другого слабого электролита (по указанию преподавателя) концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Из исходного раствора в мерных колбах емкостью 50 см<sup>3</sup> путем последовательного

разбавления водой готовят серию из 5 растворов различной концентрации от 0,05 до 0,001 моль/дм<sup>3</sup>.

Начиная с самого разбавленного раствора, измеряют проводимость всех пяти растворов так же, как это делалось при определении константы ячейки.

**Приборы и реактивы:** кондуктометр, кондуктометрическая ячейка, термостат, дистиллированная вода, хлорид калия, растворы слабого электролита, подлежащего исследованию.

### ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

На основании полученных экспериментальных данных необходимо:

1) зная найденную ранее величину константы кондуктометрической ячейки  $K$ , рассчитать удельную проводимость воды и пяти исследуемых растворов, в случае необходимости внести поправку на проводимость воды;

2) рассчитать молярную электрическую проводимость исследуемых растворов (4.7);

3) построить графики:  $\Sigma = f(c)$  и  $\lambda = f(\sqrt{c})$ ;

4) пользуясь величинами предельных подвижностей ионов (Приложение, табл. 3), по закону независимого движения ионов рассчитать предельную молярную проводимость электролита;

5) рассчитать степень диссоциации ( $\alpha$ ) слабого электролита в каждом исследуемом растворе (4.12);

Т а б л и ц а 10

Электролит  
Температура  
Константа ячейки

Концентрация раствора, моль/дм <sup>3</sup>	Электропроводимость, $L_{cm}$	Удельная проводимость $\Sigma$ , $cm^{-1}$	Молярная проводимость $\lambda$ , $cm^2 \cdot mol^{-1}$	Предельная молярная проводимость $\lambda_0$ , $cm^2 \cdot mol^{-1}$	Степень диссоциации $\alpha$	Константа диссоциации	
						$K_a$	средняя величина

6) построить график зависимости  $\alpha$  от концентрации раствора;

7) по закону разбавления Оствальда рассчитать константу диссоциации для каждого раствора и найти ее среднее значение;

8) сравнить найденное значение константы диссоциации с табличными данными (см. Приложение, табл. 1);

9) сделать вывод о влиянии концентрации раствора на величины  $\alpha$  и  $K_d$ ;

10) измеренные и рассчитанные величины внести в таблицу 10.

### *Работа 2.*

## **ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

**Цель работы:** определение предельной молярной проводимости и коэффициентов проводимости сильных электролитов.

Готовят серию растворов сильного электролита (по заданию преподавателя) от 0,01 до 0,00001 моль/дм<sup>3</sup>. Определяют константу ячейки  $K$  и измеряют проводимость  $L$  воды и каждого раствора, как это описано в работе 1.

### **ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА**

На основании результатов измерений необходимо:

1) зная найденную величину константы кондуктометрической ячейки  $K$ , рассчитать удельную электрическую проводимость воды и исследуемых растворов. Для растворов концентрации 0,0001 моль/дм<sup>3</sup> и ниже внести поправку на удельную проводимость воды;

2) построить график:  $\Sigma = f(c)$ ;

3) рассчитать молярную электрическую проводимость каждого раствора (уравнение 4.7);

4) построить график:  $\lambda = f(\sqrt{c})$ . По графику путем экстраполяции определить величину предельной молярной проводимости  $\lambda_0$  данного электролита;

5) значение  $\lambda_0$  рассчитать по закону независимого движения ионов исходя из предельных подвижностей (см. Приложение, табл. 3);

Т а б л и ц а 11

Электролит  
Температура  
Константа ячейки

Молярная концентра- ция раствора $c$ , моль/дм <sup>3</sup>	$\sqrt{c}$	Электро- проводимост $L$ , См	Удельная проводимост $\kappa$ , См см <sup>-1</sup>	Молярная проводимость $\lambda$ , См см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\lambda_0$ (из графи- ка)	$f_\lambda$

6) сравнить значение  $\lambda_0$ , найденное графически, с теоретическим;

7) рассчитать коэффициент проводимости  $f_\lambda$  для каждого раствора (уравнение 4.13);

8) сделать вывод о влиянии концентрации электролита на взаимодействие между ионами;

9) результаты измерений и расчеты внести в таблицу 11.

### Работа 3.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ТРУДНОРАСТВОРИМОЙ СОЛИ

**Цель работы:** измерение электрической проводимости насыщенного раствора труднорастворимой соли, расчет растворимости и произведения растворимости.

**Приборы и реактивы:** кондуктометр, кондуктометрическая ячейка, термостат, дважды перегнанная дистиллированная вода, труднорастворимая соль.

Удельную электрическую проводимость насыщенного раствора труднорастворимой соли  $\kappa_{\text{р-ра}}$  можно представить как сумму удельных проводимостей соли  $\kappa_{\text{соли}}$  и воды  $\kappa_{\text{воды}}$ :

$$\kappa_{\text{р-ра}} = \kappa_{\text{соли}} + \kappa_{\text{воды}}.$$

Тогда молярная проводимость насыщенного раствора

$$\lambda = \frac{(\kappa_{\text{р-ра}} - \kappa_{\text{воды}})1000}{c_{\text{нас}}},$$

где  $c_{\text{нас}}$  — растворимость соли, моль/дм<sup>3</sup>.

Поскольку в растворе труднорастворимой соли концентрация ионов очень мала, можно принять, что молярная электрическая проводимость  $\lambda$  раствора равна предельной

проводимости  $\lambda_0$ , которая может быть рассчитана исходя из закона независимого движения ионов:  $\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$ .

Таким образом, растворимость труднорастворимой соли может быть рассчитана по формуле:

$$c_{\text{нас}} = \frac{(\kappa_{\text{p-ра}} - \kappa_{\text{воды}})1000}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}.$$

#### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Определяют константу кондуктометрической ячейки, как это описано в работе 1.

2. Измеряют электрическую проводимость воды и рассчитывают ее удельную проводимость  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ , которая не должна превышать  $2 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

3. Небольшое количество соли, предложенной преподавателем для исследования ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  и др.), тщательно растирают в ступке, переносят в колбу и промывают несколько раз декантацией дистиллированной водой, проводимость которой была измерена.

Промытую соль вновь заливают водой, энергично перемешивают и колбу выдерживают в течение 10–15 мин в термостате при температуре опыта.

Затем раствор с осадком слегка взбалтывают и небольшую порцию мутного раствора, но без осадка переносят в кондуктометрическую ячейку и, дождавшись осветления раствора, измеряют его электрическую проводимость  $L$ .

4. С оставшегося в колбе осадка сливают раствор, заливают новую порцию воды, перемешивают, выдерживают в термостате и измеряют проводимость раствора  $L$ , как это описано в пункте 3. Эту операцию повторяют до тех пор, пока измеряемая проводимость раствора не будет оставаться постоянной.

#### ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

На основании результатов эксперимента необходимо:

1) рассчитать удельную проводимость раствора:

$$\kappa_{\text{p-ра}} = KL_{\text{p-ра}};$$

2) найти удельную проводимость соли:

$$\kappa_{\text{соли}} = \kappa_{\text{p-ра}} - \kappa_{\text{воды}};$$



Таблица 12

Температура  
Константа ячейки  $K =$

Соль	Электрическая проводимость воды $L_{вод}$ , См	Удельная проводимость воды $K_{вод}$ , См·см	Электропровод- ность раствора $L_{р-ра}$ , См	Удельная проводимость раствора $K_{р-ра}$ , См·см <sup>-1</sup>	Предельная молярная проводимость $\lambda_0$ , См·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	Растворимость $c_{нас}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Произведение растворимости

3) пользуясь значениями предельных подвижностей ионов (см. Приложение, табл. 2) рассчитать предельную молярную проводимость  $\lambda_0$  соли;

4) рассчитать концентрацию соли в насыщенном растворе  $c_{нас}$  в моль/дм<sup>3</sup>, т. е. ее растворимость;

5) найти величину произведения растворимости. Если соль распадается в растворе на два иона, она равна

$$ПР = c_{нас}^2;$$

6) результаты измерений и расчетов внести в таблицу 12.

#### Работа 4.

### КОНДУКТOMETРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

**Цель работы:** выполнение количественного анализа растворов электролитов методом кондуктометрии.

#### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

При кондуктометрическом титровании аналитическим сигналом, позволяющим определить точку эквивалентности, является электрическая проводимость раствора. Этот метод с успехом применяется для анализа окрашенных и мутных растворов, когда визуальное определение точки эквивалентности затруднено.

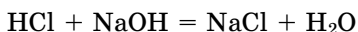
Кондуктометрическое титрование может быть использовано во всех случаях, когда реакция, происходящая при титровании, сопровождается изменением количества

ионов в растворе. Это могут быть реакции нейтрализации, осаждения и комплексообразования.

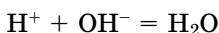
Характер кривых титрования зависит от изменения числа ионов и их подвижности.

Рассмотрим два примера.

### 1. Определение концентрации сильной кислоты путем кондуктометрического титрования щелочью



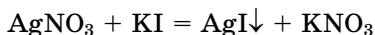
или в ионной форме:



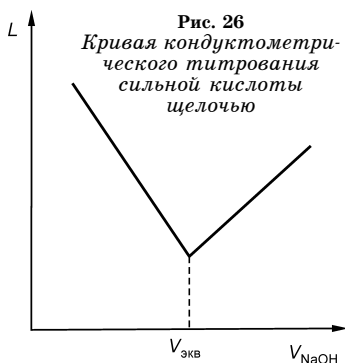
В ходе титрования концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  остается постоянной, а ионы гидроксония связываются в малодиссоциирующее вещество — воду. Поэтому по мере нейтрализации проводимость раствора уменьшается и в точке эквивалентности достигает минимума. Добавление первой порции щелочи после точки эквивалентности  $V_{\text{э}}$  приводит к резкому увеличению проводимости (рис. 26).

Так как подвижность гидроксильных ионов меньше, чем ионов  $\text{H}^+$ , увеличение проводимости после точки эквивалентности происходит медленнее, чем ее падение до точки эквивалентности.

**2. Определение концентрации ионов серебра (I) в растворе путем кондуктометрического титрования раствором иодида калия.** Реакция между нитратом серебра и иодидом калия сопровождается образованием малорастворимого иодида серебра:



В ходе реакции ионы  $\text{Ag}^+$  выводятся из раствора, но взамен их появляется эквивалентное количество ионов  $\text{K}^+$ . Поскольку подвижности этих ионов различаются мало, в ходе титрования электрическая проводимость



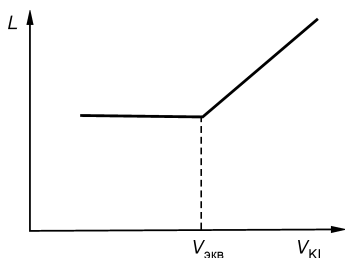


Рис. 27  
Кривая кондуктометрического титрования раствора нитрата серебра иодидом калия

раствора до точки эквивалентности остается практически постоянной. Добавление к раствору после достижения точки эквивалентности первой капли раствора иодида калия приводит к увеличению проводимости (рис. 27).

Концентрацию ионов серебра  $c_{\text{Ag}^+}$  в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{c_{\text{T}} \cdot V_{\text{Э}}}{V_{\text{Ag}^+}},$$

где  $V_{\text{Ag}^+}$  — объем взятого для титрования раствора  $\text{AgNO}_3$ ,  $c_{\text{T}}$  и  $V_{\text{Э}}$  — концентрация и эквивалентный объем раствора титранта (KI).

**Приборы и реактивы:** кондуктометр, кондуктометрическая ячейка, две бюретки на  $25 \text{ см}^3$ , две пипетки на  $5 \text{ см}^3$ , растворы:  $\text{HCl}$  ( $0,01 \text{ моль/дм}^3$ ),  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ),  $\text{AgNO}_3$  ( $0,01 \text{ моль/дм}^3$ ),  $\text{KI}$  ( $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ).

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Определяют константу кондуктометрической ячейки, как это описано в предыдущих работах.

В ячейку наливают  $30 \text{ см}^3$  исследуемого раствора (хлороводородной кислоты или нитрата серебра (I)) и измеряют его электрическую проводимость.

Бюретку заполняют раствором титранта (соответственно  $\text{NaOH}$  или  $\text{KI}$ ), точная концентрация которого известна.

В исследуемый раствор из бюретки порциями по  $0,3 \text{ см}^3$  вводят раствор титранта, измеряя после добавления каждой новой порции титранта электрическую проводимость раствора. Определяют ориентировочный эквивалентный объем титранта  $V_{\text{Э}}$ .

Титрование повторяют, добавляя титрант вблизи точки эквивалентности порциями по  $0,1 \text{ см}^3$ . Определяют точный эквивалентный объем  $V_{\text{Э}}$ .

### ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

На основании полученных результатов необходимо:

- 1) для каждой точки титрования рассчитать удельную проводимость раствора;
- 2) построить график:  $\kappa = f(V_T)$ ;
- 3) по графику определить эквивалентный объем титранта  $V_{\text{Э}}$ ;
- 4) рассчитать концентрацию исследуемого раствора;
- 5) результаты измерений и расчетов внести в таблицу 13.

Т а б л и ц а 13

Определяемое вещество	Титрант	Концентрация титранта $c_T$ , моль/дм <sup>3</sup>	$N_0$	Объем титранта $V_T$ , см <sup>3</sup>	Проводимость $L$ , См	Удельная проводимость $\kappa$ , См·см <sup>-1</sup>	Эквивалентный объем $V_{\text{Э}}$ , см <sup>3</sup>	Концентрация исследуемого раствора, моль/дм <sup>3</sup>
			1	0				
			2	0,3				
			3	0,6				

### ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что называется постоянной кондуктометрической ячейки? Как ее определяют?
2. Какая величина называется удельной электрической проводимостью?
3. Постройте график зависимости удельной проводимости от концентрации для сильных и слабых электролитов.
4. Какая величина называется молярной проводимостью? Как она связана с удельной проводимостью?
5. Постройте график зависимости молярной проводимости от концентрации для сильных и слабых электролитов.
6. Какая величина называется предельной молярной проводимостью? Как ее определяют?
7. Что характеризует коэффициент электрической проводимости? Как его определяют?
8. В чем состоит сущность закона независимого движения ионов? Для чего этот закон применяют?
9. Как можно кондуктометрически определить константу диссоциации слабого электролита?
10. Как можно кондуктометрическим методом определить произведение растворимости малорастворимого вещества?
11. Электрическая проводимость 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлорида калия при 25°C равна 0,0034 См. Удельная проводимость

- этого раствора  $1,41 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Чему равна постоянная кондуктометрической ячейки?
12. Сопротивление кондуктометрической ячейки, содержащей  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  раствора  $\text{KCl}$ , удельная электрическая проводимость которого равна  $1,29 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ , составляет  $1,16 \text{ Ом}$ . Сопротивление другого раствора в той же ячейке равно  $15 \text{ Ом}$ . Чему равна удельная проводимость этого раствора?
  13. Постоянная кондуктометрической ячейки  $K = 0,41 \text{ см}^{-1}$ . Электрическая проводимость  $0,02 \text{ моль/дм}^3$  раствора уксусной кислоты равна  $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ См}$ . Чему равна молярная электрическая проводимость раствора?
  14. Вычислите молярную электрическую проводимость  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  раствора  $\text{HCl}$ , если удельная электрическая проводимость раствора  $0,039 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .
  15. Вычислите предельную молярную проводимость  $\text{TlCl}$ , если  $\lambda_{\text{TiOH}}^0 = 273$ ;  $\lambda_{\text{NaOH}}^0 = 248$ ;  $\lambda_{\text{NaCl}}^0 = 126 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .
  16. Удельная электрическая проводимость  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  раствора этиламина при  $25^\circ\text{C}$  равна  $0,0015 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Предельная молярная проводимость  $204 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Найдите степень диссоциации и константу диссоциации этиламина.
  17. Молярная проводимость водного раствора амида азотной кислоты  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $c = 0,03 \text{ моль/дм}^3$  равна  $1,007 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Предельные подвижности ионов равны:  $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 298 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{Na}^+}^0 = 39,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{NaNH}_2\text{O}_2}^0 = 93 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Определите константу диссоциации по уравнению:  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HN}_2\text{O}_2^-$ .
  18. Предельная молярная проводимость пикрата калия при  $25^\circ\text{C}$  равна  $103,97 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Предельная подвижность иона калия  $73,58 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Вычислите предельную подвижность пикрат-иона.
  19. Удельная электрическая проводимость  $0,001 \text{ моль/дм}^3$  раствора уксусной кислоты равна  $0,492 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Чему равна константа диссоциации уксусной кислоты?
  20. Произведение растворимости сульфата бария  $1,3 \cdot 10^{-10}$ . Чему равна удельная проводимость насыщенного раствора  $\text{BaSO}_4$ , если удельная проводимость воды  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ?
  21. Постоянная ячейки  $0,41 \text{ см}^{-1}$ . Электрическая проводимость насыщенного раствора  $\text{AgCl}$  равна  $8,317 \cdot 10^{-6} \text{ См}$ . Удельная электрическая проводимость воды  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Считая молярную проводимость этого раствора равной предельной проводимости, найдите произведение растворимости  $\text{AgCl}$ .
  22. Как должны выглядеть кривые кондуктометрического титрования:
    - а) раствора уксусной кислоты гидроксидом калия;
    - б) раствора хлорида аммония гидроксидом натрия;
    - в) взвеси карбоната кальция соляной кислотой?



## ГЛАВА ПЯТАЯ

# ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

---

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

---

### ВОЗНИКНОВЕНИЕ СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ ФАЗ

При контакте любых двух фаз на границе их раздела возникает двойной электрический слой, состоящий из равных по величине, но противоположных по знаку электрических зарядов. Это происходит потому, что заряженные частицы (электроны, ионы) в разных фазах находятся в различных условиях и, следовательно, химические потенциалы их неодинаковы. Согласно второму закону термодинамики, частицы самопроизвольно переходят из фазы, где их химический потенциал больше, в фазу, где химический потенциал меньше, пока свободная энергия системы ( $G$ ) не станет минимальной. Каждая фаза, следовательно, приобретает заряд, и на границе раздела фаз возникает разность электрических потенциалов (скачок потенциала).

Скачки потенциала возникают на границе металл I/металл II (контактный потенциал), на границах металл/раствор и на границе двух растворов (диффузионный потенциал).

Механизм образования двойного электрического слоя различен и зависит от природы граничащих фаз.

Диффузионная разность потенциалов (или просто диффузионный потенциал —  $E_d$ ) возникает на границе соприкасающихся растворов электролитов благодаря тому, что диффузия катионов и анионов из одного раствора в другой протекает с различной скоростью, что и приводит к образованию двойного электрического слоя в тонком слое в области контакта растворов.

Для уменьшения диффузионного потенциала растворы электролитов в электрохимических системах соединяют с помощью солевого мостика, наполненного насыщенным раствором такого электролита, у которого подвижности и скорости диффузии катиона и аниона близки. Обычно используют водные растворы  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $KNO_3$ ,  $NH_4NO_3$  и неводные растворы  $KCNS$  в  $C_2H_5OH$  или  $NaI$  в  $CH_3OH$ .

### СКАЧОК ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ/РАСТВОР

При погружении металла в водный раствор его соли (такая система называется электродом I рода) часть катионов кристаллической решетки сольватируется полярными молекулами воды и переходит в раствор, заряжая его положительно. Металл, в котором появился избыток электронов, заряжается отрицательно. Отрицательный заряд металла препятствует дальнейшему переходу катионов в раствор, и в системе устанавливается равновесие, которому соответствует определенное значение равновесного скачка потенциала между металлом и раствором, величина которого зависит от природы металла, концентрации ионов металла в растворе и температуры.

Некоторые металлы (например, золото, платина) обладают столь прочной кристаллической решеткой, что катионы не могут освободиться. Если такой металл погрузить в электролит, содержащий ионы, в состав которых входят элементы в различных степенях окисления (такие системы называют окислительно-восстановительными, или редокс-электродами), то будет происходить обмен электронами между инертным электродом и ионами, что также приведет к образованию двойного электрического слоя и возникновению равновесного скачка потенциала.

Двойной электрический слой и соответствующая разность потенциалов возникают также при ионообменных процессах на границах: стекло/раствор, ионообменная смола/раствор и др.

## ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

*Устройство, которое позволяет получить электрическую работу за счет энергии химической реакции, называют гальваническим элементом.*

Гальванический элемент состоит из двух электродов, представляющих собой систему из электронного проводника (обычно металла) и раствора одного или нескольких электролитов, находящегося с ним в контакте. На границе фаз такой системы по причинам, указанным выше, существует скачок потенциала.

Гальванический элемент, изображенный на рисунке 28, состоит из электрода I рода (слева) и редокс-электрода (справа).

*Разность потенциалов на концах разомкнутого гальванического элемента называется его электродвижущей силой (э. д. с.)*

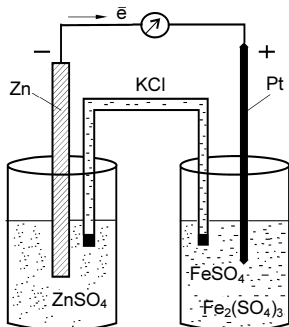


Рис. 28  
Схема гальванического элемента

Электродвижущая сила гальванического элемента ( $E$ ) складывается из скачков потенциала на границах фаз.

Схематически гальванический элемент записывается так: слева указывается материал более отрицательного электрода, затем примыкающий к нему раствор, причем твердая фаза отделяется от раствора одной вертикальной чертой. Далее указывается двумя вертикальными чертами солевой мостик, раствор более положительного электрода и, наконец, металл, из которого сделан этот электрод (раствор от металла отделяется одной вертикальной чертой).

## ТОКООБРАЗУЮЩАЯ РЕАКЦИЯ. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

В разомкнутом обратимом гальваническом элементе на фазовых границах образуется двойной электрический слой и устанавливается равновесие, которому соответствует равновесный скачок потенциала. Однако, если замкнуть



электроды проводником I рода (соединить металлической проволокой), равновесие нарушается.

Действительно, так как электрические потенциалы на концах электродов неодинаковы, электроны с более отрицательного электрода перемещаются на правый. Это нарушает равновесие в двойном электрическом слое отрицательного электрода, на котором окажется меньше электронов, чем нужно для равновесия, и положительного электрода, где окажется больше электронов. Чтобы восстановить равновесие, на границах фаз пойдут реакции, в результате которых на левом (отрицательном) электроде должны освобождаться электроны, а на правом (положительном) поглощаться.

Для элемента  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}$ , изображенного на рисунке 28:

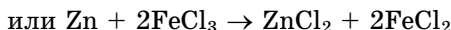
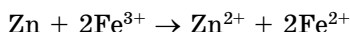
на отрицательном электроде:  $\text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$  | 1

на положительном электроде:  $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  | 2

суммарная токообразующая

реакция  $\text{Zn} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$

Таким образом, за счет химической реакции:

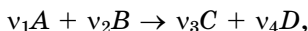


электроны непрерывно движутся по проволоке, соединяющей электроды, т. е. совершается электрическая работа.

*Реакция, за счет которой в гальваническом элементе совершается электрическая работа, называется потенциалобразующей (или токообразующей).*

Электродвижущие силы обратимых гальванических элементов можно рассчитать по уравнению Нернста, которое легко вывести, если применить к электрохимической системе закон термодинамики.

Пусть в гальваническом элементе протекает токообразующая реакция:



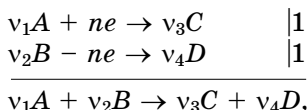
за счет которой совершается электрическая работа ( $A_{\text{эл}}$ ). Согласно второму закону термодинамики, если в системе при  $P, T = \text{const}$ , кроме работы расширения, совершается электрическая работа, то при равновесии изме-

нение свободной энергии системы ( $\Delta G$ ) и  $A_{\text{эл}}$  связаны соотношением:

$$\Delta G = -A_{\text{эл}}, \quad (5.1)$$

т. е. электрическая работа, произведенная элементом в условиях равновесия, равна убыли свободной энергии системы в процессе токообразующей реакции.

Если в электродных реакциях на правом и левом электродах участвуют по  $n$  электронов:



тогда электрическая работа, совершающаяся в гальваническом элементе при превращении  $v_1$  моль  $A$  и  $v_2$  моль  $B$  в  $v_3$  моль  $C$  и в  $v_4$  моль  $D$ , есть работа по перемещению  $nF$  кулонов электричества с левого электрода на правый, разность потенциалов между которыми по определению равна электродвижущей силе элемента  $E$ , т. е.

$$A_{\text{эл}} = qE = nFE. \quad (5.2)$$

Учитывая (5.1), получаем:

$$\Delta G = -nFE. \quad (5.3)$$

Согласно уравнению изотермы химической реакции, убыль свободной энергии системы ( $\Delta G$ ) при протекании токообразующей реакции  $v_1 A + v_2 B \rightarrow v_3 C + v_4 D$  определяется выражением:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^{v_3} \cdot a_D^{v_4}}{a_A^{v_1} \cdot a_B^{v_2}}, \quad (5.4)$$

где  $a_A$ ,  $a_B$ ,  $a_C$ ,  $a_D$  — активности участников реакции.

Сравнивая (5.3) и (5.4), легко получить уравнение Нернста, позволяющее рассчитать э. д. с. гальванического элемента:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^{v_3} \cdot a_D^{v_4}}{a_A^{v_1} \cdot a_B^{v_2}}, \quad (5.5)$$

где  $E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}$  — стандартная электродвижущая сила элемента.

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТОКООБРАЗУЮЩЕЙ РЕАКЦИИ

Измеряя э. д. с. гальванического элемента при разных температурах, можно рассчитать термодинамические параметры реакции, протекающей в гальваническом элементе:

- 1) стандартный изобарный потенциал —  $\Delta G_T^0$ ;
- 2) константу равновесия —  $K_a$ ;
- 3) тепловой эффект реакции —  $\Delta H$ ;
- 4) изменение энтропии —  $\Delta S$ .

**Как рассчитать  $\Delta G^0$  и  $K_a$ .** Стандартный изобарный потенциал ( $\Delta G^0$ ) реакции, протекающей в гальваническом элементе, связан со стандартной э. д. с. ( $E^0$ ) этого элемента соотношением:

$$\Delta G^0 = -nFE^0. \quad (5.6)$$

С другой стороны, как следует из уравнения изотермы химической реакции,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a. \quad (5.7)$$

Следовательно,  $nFE^0 = RT \ln K_a$ .

$$\ln K_a = \frac{nFE^0}{RT}. \quad (5.8)$$

**Как рассчитать  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .** Подставив в уравнение Гиббса–Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT}, \quad (5.9)$$

вместо  $\Delta G$  его выражение (5.3), получим

$$-nFE = \Delta H - TnF \frac{dE}{dT}$$

и

$$\Delta H = -nF \left( E - T \frac{dE}{dT} \right). \quad (5.10)$$

Принимая во внимание, что

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S^0 \quad (2.29)$$

$$-\Delta S = \frac{d(\Delta G)}{dT} \quad (5.11)$$

или

$$\Delta S = nF \left( \frac{dE}{dT} \right). \quad (5.12)$$

Таким образом, измеряя  $E$  при различных температурах, можно рассчитать тепловой эффект и изменение энтропии токообразующей реакции.

## ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Измерить абсолютное значение отдельного электродного потенциала невозможно. Можно определить только относительные величины, характеризующие электродные потенциалы. Для этого измеряют э. д. с. элемента, составленного из данного электрода и электрода, потенциал которого условно считают равным нулю.

Для электродов, в состав которых входят водные растворы электролитов, в качестве стандарта обычно выбирают нормальный водородный электрод, электродный потенциал которого условно принят за нуль при любой температуре. Эта условная шкала потенциалов называется водородной шкалой.

Водородный электрод — газовый электрод, обратимый относительно катиона  $H^+$ . Схема его изображена на рисунке 29. Нормальным называют водородный электрод, который работает при давлении водорода в газовой фазе, равном 1 атмосфере, и активности ионов  $H^+$  в растворе, равной 1.

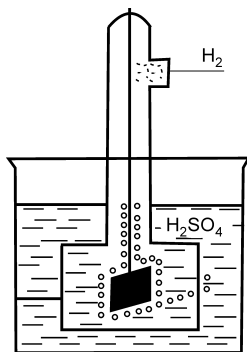


Рис. 29  
Водородный электрод

*Электродным потенциалом по водородной шкале называют э. д. с. элемента, составленного из этого электрода (справа) и нормального водородного электрода (слева) при условии, что диффузионный потенциал устранен.*

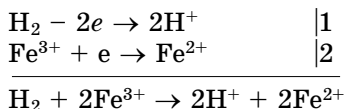
Электродный потенциал может быть величиной положительной или отрицательной. Если в паре с нормальным водородным электродом стоит электрод более

положительный, то его потенциал считают положительным, если более отрицательный, то отрицательным.

Например, для редокс-электрода  $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}$  электродный потенциал есть э. д. с. элемента:



в котором протекает токообразующая реакция:



Электродвижущая сила данного элемента, по уравнению Нернста,

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}}, \quad (5.13)$$

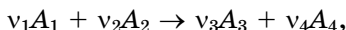
где  $E^0 = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}}^0 - E_{\text{нор.водор}}^0$  — стандартная э. д. с. элемента, которую можно принять равной стандартному потенциалу исследуемого электрода, поскольку  $E_{\text{нор.водор}}^0 = 0$ .

Так как в нормальном водородном электроде  $P_{\text{H}_2} = 1$  и  $a_{\text{H}^+} = 1$ , то после несложных преобразований для электродного потенциала исследуемого редокс-электрода получаем:

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2}, \quad (5.14)$$

где  $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}}^0$  — стандартный электродный потенциал, т. е. потенциал электрода, в котором активности всех потенциалопределяющих ионов равны 1.

В общем случае, если потенциалопределяющий процесс на исследуемом электроде:



то, чтобы получить выражение для электродного потенциала по водородной шкале, достаточно записать для электродной реакции уравнение Нернста:

$$E_{\text{исслед.эл-да}} = E_{\text{исслед.эл-да}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_3}^{\nu_3} \cdot a_{A_4}^{\nu_4}}{a_{A_1}^{\nu_1} \cdot a_{A_2}^{\nu_2}} \quad (5.15)$$

и принять активности воды и индивидуальных веществ, находящихся в твердой фазе, равными 1 ( $a_{\text{АТВ}} = 1$ ,  $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ ).

Стандартные электродные потенциалы по водородной шкале определены для большинства электродов и приведены в справочной литературе, где они сведены в таблицы и расположены по возрастающему положительному значению. Этот электрохимический ряд включает и ряд напряжений металлов.

Величины электродных потенциалов и порядок расположения стандартных электродных потенциалов в электрохимическом ряду зависят от температуры и природы растворителя, в котором находятся потенциалопределяющие ионы.

По значениям электродных потенциалов положительного ( $E_+$ ) и отрицательного ( $E_-$ ) электродов можно рассчитать электродвижущую силу ( $E$ ) элемента, составленного из этих электродов, если диффузионный потенциал устранен:

$$E = E_+ - E_- \quad (5.16)$$

Если диффузионный потенциал ( $E_d$ ) сохраняется, то величина электродвижущей силы элемента отличается от рассчитанной по уравнению (5.16) на величину  $E_d$ .

Электродные потенциалы не зависят от толщины пластинки металла или от глубины их погружения, зато заметно меняются в зависимости от концентрации растворов, находящихся с ними в контакте.

### КЛАССИФИКАЦИЯ ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

По свойствам веществ, участвующих в потенциалопределяющих процессах, принята следующая классификация электродов: электроды первого и второго рода, газовые, окислительно-восстановительные (редокс-электроды) и ионообменные.

**Электроды первого рода.** К ним относятся в первую очередь металлические электроды, обратимые относительно катионов (в том числе амальгамные), и неметаллические, обратимые относительно анионов.

Уравнение токообразующей реакции на электродах, обратимых относительно катионов  $Me|Me^{n+}$ :

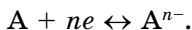


Электродный потенциал по водородной шкале согласно (5.14) и с учетом того, что активность твердого вещества при данной температуре постоянна и равна 1,

$$E_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}. \quad (5.17)$$

Амальгамные электроды состоят из амальгамы металла, находящейся в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла  $\text{Me}^{n+}|\text{Me}$ ,  $\text{Hg}$ . С использованием амальгамы удалось сконструировать обратимые электроды на основе щелочных металлов, которые не способны сосуществовать с водными растворами.

Для неметаллических электродов, обратимых относительно аниона:  $\text{A}|\text{A}^{n-}$  (например,  $\text{Se}|\text{Se}^{2-}$ ), уравнение токообразующего процесса:



Следовательно, в соответствии с (5.15) и с учетом того, что  $a_{\text{A}} = 1$ , выражение для электродного потенциала:

$$E_{\text{A}^{n-}|\text{A}} = E_{\text{A}^{n-}|\text{A}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{A}^{n-}}. \quad (5.18)$$

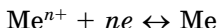
К электродам первого рода относят также некоторые газовые электроды, состоящие из металлического проводника, контактирующего одновременно с соответствующим газом и с раствором, содержащим ионы этого элемента. Металл в газовых электродах необходим для создания электронопроводящего контакта между газом и раствором, но должен быть инертен по отношению к потенциалопределяющим веществам. Примером такого электрода является водородный электрод  $(\text{Pt})\text{H}_2|\text{H}^+$ , представленный на рисунке 29. Водородный электрод применяется в лабораторной практике в качестве эталона при измерении рН и стандартизации буферных растворов. Как уже отмечалось, относительно нормального водородного электрода, потенциал которого условно принят равным нулю, установлены стандартные потенциалы других электродов.

**Электроды второго рода.** Электроды II рода представляют собой металл, покрытый слоем труднорастворимо-

го соединения этого металла (соли, оксида, гидроксида) и погруженный в раствор, содержащий тот же анион, что и труднорастворимое соединение электродного металла:



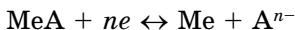
В токообразующей реакции на таком электроде принимают участие как катионы, так и анионы. Электрохимический процесс



сопровождается химической реакцией:



Следовательно, суммарное уравнение токообразующего процесса:



Учитывая, что  $a_{MeA} = a_{Me} = 1$ , этой реакции в соответствии с (5.5) соответствует следующее уравнение для расчета электродного потенциала:

$$E_{A^{n-}|MeA, Me} = E_{A^{n-}|MeA, Me}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{n-}}. \quad (5.19)$$

Электрод второго рода можно рассматривать как электрод первого рода, обратимый относительно катиона, у которого активность ионов  $Me^{n+}$  в растворе определяется растворимостью  $MeA$ . Покажем это на примере хлорсеребряного электрода.

**Хлорсеребряный электрод.** Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряный электрод, покрытый слоем труднорастворимого хлорида серебра и погруженный в насыщенный раствор хлорида серебра и хлорида калия (рис. 30).

Электрохимическая схема хлорсеребряного электрода:



Но так как активность ионов металла ( $a_{Ag^+}$ ) в растворе его труднорастворимой соли в присутствии соли, содержащей тот же анион, ничтожно мала, ее обыкновенно не включают в электрохимическую схему электрода:

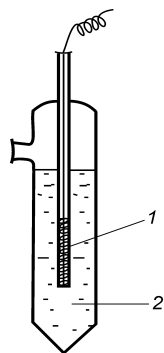
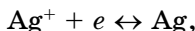


Рис. 30  
Хлорсеребряный электрод  
1 — серебряная проволока, покрытая  $AgCl$ ; 2 — насыщенный раствор  $AgCl$  и  $KCl$ .



На электроде протекает электрохимический процесс



в соответствии с которым

$$E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}. \quad (5.20)$$

Однако в насыщенном растворе труднорастворимого AgCl существует равновесие:



поэтому произведение активностей ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  является константой при постоянной температуре

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = L_{\text{AgCl}}.$$

Подставляя значение активностей ионов  $\text{Ag}^+$ , выраженное через произведение растворимости ( $L_{\text{AgCl}}$ ), в уравнение (5.20), имеем:

$$E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (5.21)$$

В полученном уравнении (5.21) два первых слагаемых есть величина постоянная, которая представляет собой стандартный электродный потенциал хлорсеребряного электрода, т. е. потенциал при активности ионов хлора в растворе, равной 1:

$$E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}}. \quad (5.22)$$

Подставив в это уравнение значение электродного потенциала серебряного электрода  $\text{Ag}^+|\text{Ag}$  и произведения растворимости хлорида серебра  $L_{\text{AgCl}}$  при  $t = 25^\circ\text{C}$ , получим значение стандартного электродного потенциала хлорсеребряного электрода:

$$E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}}^0 = +0,799 + \frac{8,31 \cdot 298}{96500} \ln 1,73 \cdot 10^{10} = +0,222 \text{ В}.$$

Следовательно, уравнение, определяющее электродный потенциал хлорсеребряного электрода:

$$E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}} = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

или, при  $t = 25^\circ\text{C}$ ,

$$E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}} = 0,222 - 0,0257 \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (5.23)$$

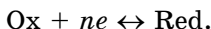
Если при изготовлении хлорсеребряного электрода используют насыщенный раствор хлорида калия, то в соответствии с (5.23) при  $t = 25^\circ\text{C}$  электродный потенциал  $E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}} = 0,220 \text{ В}$ .

Вследствие устойчивости потенциалов электроды II рода могут быть использованы как электроды сравнения при потенциометрических измерениях.

**Окислительно-восстановительные электроды.** Окислительно-восстановительные (редокс-) электроды представляют собой инертный металл (платина, золото, иридий), погруженный в раствор, содержащий ионы, участвующие в окислительно-восстановительной реакции. Причем металл не участвует непосредственно в электродной реакции, но только обменивается электронами с участниками окислительно-восстановительного процесса.

Редокс-электроды отличаются от рассмотренных тем, что окисленная и восстановленная формы вещества находятся в одном растворе, а не выделяются на границах фаз.

В общем виде электродная реакция на таком электроде выглядит как



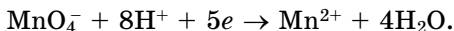
Потенциал окислительно-восстановительного электрода по водородной шкале определяется уравнением (5.14), которое для систем, характеризующихся равновесием  $\text{Ox} + ne \leftrightarrow \text{Red}$ , может быть записано так:

$$E^0 = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 = 0, \quad (5.24)$$

где  $E_{\text{Ox,Red}|Pt}^0$  — стандартный окислительно-восстановительный потенциал.

Иногда в потенциалобразующей реакции участвуют ионы  $\text{H}^+$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Например, системе  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{H}^+|\text{Pt}$  соответствует уравнение реакции:



уравнение электродного потенциала (при  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ):

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+|\text{Pt}} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+|\text{Pt}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (5.25)$$

Потенциал таких электродов зависит от активности ионов  $H^+$ . Это позволяет использовать некоторые окислительно-восстановительные электроды (например, хингидронный) как индикаторные при потенциалометрических определениях рН растворов.

**Ионообменные электроды.** Ионообменный электрод состоит из ионита и раствора. Скачок потенциала на границе раздела фаз возникает за счет ионообменных процессов между ионитом и раствором.

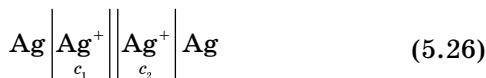
Предположим, что ионит содержит ионы  $A^+$ , способные к обмену с ионами  $B^+$ , находящимися в растворе:



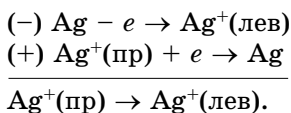
При установившемся равновесии обменного процесса поверхность ионита и раствор приобретают электрические заряды противоположного знака, на границе ионит/раствор возникает двойной электрический слой, которому соответствует скачок потенциала. Поскольку иониты обладают повышенной избирательной способностью по отношению к определенному виду ионов, находящихся в растворе, ионообменные электроды называют также ионоселективными. Важнейшим среди этой группы электродов является *стеклянный* электрод, который применяется для определения рН растворов. В настоящее время с использованием стекол специального состава и различных ионитов разработаны ионоселективные электроды, потенциал которых зависит от активности только одного вида ионов. Такие электроды применяются в потенциометрии для определения содержания в растворах многих катионов и анионов.

**Концентрационные гальванические элементы (цепи).** Концентрационные элементы составлены из двух качественно одинаковых полуэлементов — электродов любого рода, различающихся активностью ионов или веществ, участвующих в потенциалообразующем процессе.

Например, для элемента:



на отрицательном электроде протекает окислительный процесс, а на положительном — восстановительный:



При суммировании уравнений электродных реакций получаем уравнение процесса, протекающего в гальваническом элементе, из которого ясно, что в концентрационном элементе химическая реакция не протекает. Электрическая работа совершается за счет процесса выравнивания концентраций потенциалобразующих ионов. Стандартная э. д. с. концентрационного элемента равна 0 ( $E^0 = E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = 0$ ), тогда в соответствии с уравнением Нернста для элемента (5.26) имеем:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+ (\text{прав})}}{a_{\text{Ag}^+ (\text{лев})}} \quad (5.27)$$

или, заменив активность иона на среднеионную активность электролита,

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}},$$

где  $a_{\pm 2}$ ,  $a_{\pm 1}$  — среднеионная активность растворов правого и левого электродов.

Концентрационные гальванические элементы можно составить из амальгамных электродов, отличающихся концентрацией вещества в амальгаме, или газовых с различными давлениями реагирующего газа.

## ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

**Компенсационный метод.** Для измерения равновесной величины э. д. с. гальванического элемента необходимо, чтобы потенциалобразующий процесс совершался бесконечно медленно, следовательно, элемент должен работать при бесконечно малой силе тока. Это условие выполняется при измерении э. д. с. компенсационным методом, который основан на том, что исследуемый элемент последовательно включается против внешнего источника тока ( $A$ ), так что ток от используемого гальванического элемента компенсируется встречным постоянным током от внешнего источника ( $A$ ). Электродвижущую силу

источника тока в свою очередь сравнивают с э. д. с. эталонного элемента ( $W$ ), которая известна.

В качестве эталона обычно применяют стандартный элемент, э. д. с. которого постоянна во времени и мало изменяется с температурой. Принципиальная схема компенсационной установки показана на рисунке 31.

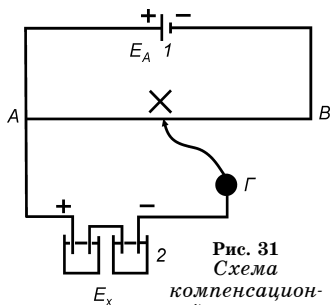


Рис. 31  
Схема  
компенсацион-  
ной установки

В настоящее время для измерения э. д. с. применяют высокоомные потенциометры различных конструкций, содержащие все элементы компенсационной установки. Измерение э. д. с. компенсационным методом при помощи потенциометров дает весьма точные результаты при измерениях электродных потенциалов или опытным определении

неизвестной э. д. с. Но этот метод неприменим, если внутреннее сопротивление элемента велико, например, у гальванических цепей со стеклянным электродом, в этом случае пользуются некомпенсационным методом.

Значения электродвижущей силы гальванического элемента определяют непосредственно на чувствительных вольтметрах постоянного тока с сопротивлением от  $10^8$  до  $10^9$  Ом и отсчетом до 1 мВ. Через такой вольтметр течет очень маленький ток, поэтому измеренная э. д. с. практически не отличается от измеренной на компенсационной установке.

Для измерений э. д. с. некомпенсационным методом применяют ламповые потенциометры, ламповые милливольтметры, рН-метры и ионометры различных конструкций. Шкалы приборов отградуированы в милливольттах или единицах рН. Метод используют для потенциометрического титрования и в ионометрии.

При измерениях э. д. с. электрохимических цепей некомпенсационным методом надо учитывать, что проходящий через элемент ток более  $10^{-5}$  А вызывает концентрационную и химическую поляризацию и измеренная э. д. с. меньше равновесного значения.

## ИОНОМЕТРИЯ

Измерение э. д. с. широко применяют в лабораторной практике для определения содержания в растворах катионов  $H^+$  (рН-метрия) или других ионов.

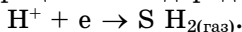
Для определения рН раствора потенциометрическим методом составляют гальванический элемент из индикаторного электрода, потенциал которого зависит от рН (электрода, обладающего водородной функцией), и электрода сравнения с устойчивым известным потенциалом, в качестве которого чаще всего используют хлорсеребряный электрод.

Индикаторными могут быть водородный, хингидронный, стеклянный и некоторые другие электроды.

**Водородный электрод:**  $(Pt)H_{2,г}|H^+$ . Водородный электрод состоит из колоколообразного стеклянного сосуда, в который вмонтирована стеклянная трубка с платинированной платиновой пластинкой (см. рис. 29), адсорбирующей водород. Колокол помещают в сосуд с раствором электролита, содержащего ионы  $H^+$ , так, чтобы платиновая пластинка была погружена в раствор не полностью. Верхняя часть пластинки после насыщения водородом должна находиться в газовой фазе, а нижняя в растворе. Через отросток на стеклянной трубке подают очищенный  $H_2$ .

Водород пропускают со скоростью 1–2 пузырька в секунду до измерения э. д. с. в течение 20 мин, при повторных измерениях 5–10 мин, при измерениях водород должен поступать непрерывно.

Электродный процесс на водородном электроде:



Потенциал водородного электрода в общем случае определяется выражением:

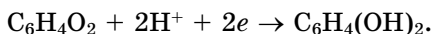
$$E_{H_2|H^+} = E_{H_2|H^+}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}}. \quad (5.28)$$

Так как измерения с водородным электродом проводятся при давлении водорода, равном 1 атм, а нормальный электродный потенциал водородного электрода  $E_{H_2|H^+}^0$  при всех температурах принимается равным нулю, то

$$E_{H_2|H^+} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = -\frac{RT}{F} \text{pH}. \quad (5.29)$$

**Хингидронный электрод.** Хингидронный электрод относится к окислительно-восстановительным электродам и представляет собой гладкую платиновую пластинку, погруженную в раствор, содержащий ионы  $H^+$  и небольшое количество кристаллов хингидрона  $(C_6H_4)_2O_2(OH)_2$ .

Хингидрон распадается в растворе на эквивалентные количества хинона  $C_6H_4O_2$  и гидрохинона  $C_6H_4(OH)_2$ . Гидрохинон, являясь слабой двухосновной кислотой, диссоциирует с образованием аниона  $C_6H_4O_2^{2-}$ , который при окислении переходит в хинон. Суммарная потенциалобразующая реакция на таком электроде может быть выражена уравнением:



Потенциал хингидронного электрода определяется выражением:

$$E_{x.э} = E_{x.э}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{C_6H_4(OH)_2}}{a_{C_6H_4O_2} \cdot a_{H^+}^2}. \quad (5.30)$$

В кислых растворах степень диссоциации гидрохинона ничтожно мала и поэтому активности хинона и гидрохинона можно считать равными, и тогда потенциал хингидронного электрода зависит только от активности ионов  $H^+$  в растворе:

$$E_{x.э} = E_{x.э}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \quad (5.31)$$

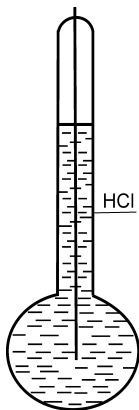


Рис. 32  
Стеклянный электрод

**Стеклянный электрод.** Стеклянным электродом условно называется система, в состав которой входят стеклянный корпус с горловиной, на конце которой напаян шарик (мембрана) из специального электропроводного стекла, в котором мигрируют ионы  $Na^+$  или  $Li^+$ , стандартный внутренний раствор электролита и токоотвод (рис. 32). Стандартным внутренним раствором служит 0,1 М раствор  $HCl$  (иногда с добавками  $KCl$  или  $NaCl$ ) или буферный раствор с добавками хлоридов или бромидов.

Токоотводом является стержень серебра, покрытый хлоридом серебра. К стержню

ню припаивают изолированный экранированный и заземленный медный провод.

В системе возникают два внутренних скачка потенциала: один, характерный для хлорсеребряного электрода:  $\text{Ag}, \text{Ag Cl}|\text{Cl}^-$ , другой — на границе стеклянной мембраны с внутренним стандартным раствором. Сумма этих скачков потенциала при измерениях pH остается постоянной, так как состав и концентрация внутреннего раствора не меняется. При погружении стеклянного электрода в раствор с неизвестным pH (внешний раствор) в поверхностный слой электродного стекла проникают ионы  $\text{H}^+$ , вытесняя содержащиеся в стекле ионы щелочного металла.

Когда электрохимические потенциалы ионов в стекле и в растворе станут одинаковыми и наступит равновесие, ионы  $\text{H}^+$  окажутся распределенными между стеклом и раствором так, что поверхности фаз приобретут двойной электрический слой и разность потенциалов (скачок потенциала), зависящую от концентрации (активности) ионов  $\text{H}^+$  во внешнем растворе, что и позволяет использовать стеклянный электрод для определения pH растворов.

По принципу действия стеклянный электрод относится к мембранным электродам. Разность потенциалов, возникающая по разные стороны мембраны, зависит от отношения активностей ионов  $\text{H}^+$  в растворах по одну и по другую стороны мембраны. Если концентрация  $\text{H}^+$  во внутреннем растворе сохраняется постоянной, то потенциал стеклянного электрода ( $E_{\text{ст. э.}}$ ) определяется только активностью ионов  $\text{H}^+$  во внешнем растворе ( $a_{\text{H}^+}$ ):

$$E_{\text{ст. э.}} = E_{\text{ст. э.}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}, \quad (5.32)$$

где  $E_{\text{ст. э.}}^0$  — стандартный для данного стеклянного электрода потенциал.

Стеклянный электрод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими электродами, пригодными для определения pH. При его использовании не нужно вводить в раствор дополнительно какие-либо вещества (например, водород, в случае водородного электрода, или хингидрон — в случае хингидронного), не опасны окислители, восстановители, поверхностно-активные вещества,



другие ионы. Потенциал устанавливается сравнительно быстро. Электрод надежен и прост в обращении. Специфика работы со стеклянным электродом определяется высоким сопротивлением стеклянной мембраны, отсюда необходимость использования для измерений э. д. с. потенциометров с очень высоким входным сопротивлением или электрометров.

Для определения содержания в водных растворах ионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и других можно использовать соответствующий ионоселективный электрод, потенциал которого зависит от активности определяемого иона.

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Сущность метода потенциометрического титрования состоит в том, что точку эквивалентности определяют по изменению потенциала индикаторного электрода, чувствительного к титруемым ионам. В начале титрования потенциал индикаторного электрода изменяется медленно, но вблизи эквивалентной точки, уже при прибавлении незначительного количества реагента (1–2 капли) его потенциал меняется очень резко. Такое поведение потенциала вблизи точки эквивалентности легко понять, если получить и проанализировать аналитические выражения для кривых титрования.

Потенциометрическое титрование применяют в различных видах титриметрического анализа.

При кислотно-основном титровании используют стеклянный электрод, при осадительном потенциометрическом титровании в состав индикаторного электрода входит металл, составляющий с определяемыми ионами электродную систему. Так, для определения концентрации  $Ag^+$  в растворе можно использовать электрод из серебряной проволоки и титровать соли серебра солями галогенидов или наоборот. При окислительно-восстановительном титровании применяют инертный электрод (обычно платиновый), который фиксирует изменение потенциала окислительно-восстановительной пары.

Например, титрование ионов  $Fe^{2+}$  дихроматом калия приводит к появлению в растворе окислительно-

восстановительной пары  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , потенциал которой зависит от концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  и фиксируется платиновым электродом.

Составляют гальванический элемент из индикаторного электрода, опущенного в исследуемый раствор, и электрода сравнения.

В титруемый раствор при интенсивном перемешивании вливают из бюретки титрант. Концентрация титранта должна быть больше концентрации титруемого раствора примерно в 10 раз. Через 2–3 мин после каждого приливания определяют э. д. с. гальванического элемента любым потенциометром или рН-метром. Максимальное изменение э. д. с. указывает на то, что точка эквивалентности достигнута, после чего опыт не прекращают, а добавляют еще несколько порций титранта, измеряя э. д. с. элемента.

По полученным данным строят интегральную кривую титрования: э. д. с. гальванического элемента ( $E$ ) (ось ординат) — объем прибавленного титранта ( $V$ ) (ось абсцисс). По перегибу кривой определяют точку эквивалентности (т. эк.), которая соответствует объему титранта, израсходованного на титрование.

Чтобы определить точку эквивалентности более точно, строят дифференциальную кривую титрования, представляющую собой зависимость отношения изменения э. д. с. элемента к объему порции добавленного титранта

$$\left| \frac{\Delta E}{\Delta V} \right|$$

(ось ординат) от объема титранта (ось абсцисс), порции последнего для повышения точности уменьшают вблизи точки эквивалентности (т. эк.). Пик на дифференциальной кривой соответствует точке эквивалентности, так как в точке перегиба интегральной кривой:  $E = f(V)$ , первая производная

$$\left| \frac{\Delta E}{\Delta V} \right|$$

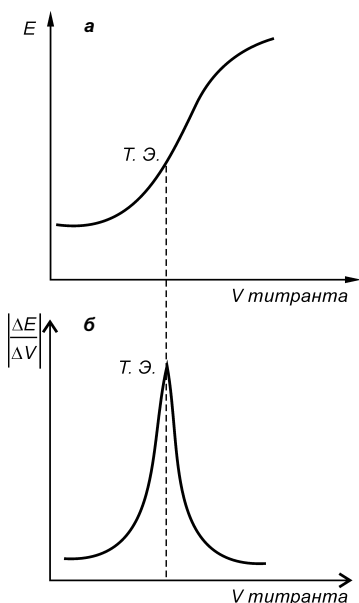
проходит через точку максимума.

При титровании многокомпонентных растворов (смесь сильных и слабых кислот) или раствора многоосновной

кислоты или многокислотного основания на интегральных кривых несколько перегибов, а на дифференциальных несколько пиков. Типичные кривые потенциометрического титрования приведены на рисунках 33 и 34.

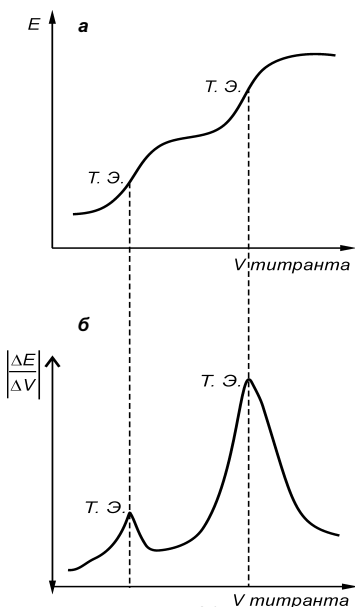
Метод потенциометрического титрования обладает рядом преимуществ, к которым следует отнести:

- возможность анализировать окрашенные, мутные растворы и взвеси;
- возможность определять количественно несколько компонентов многокомпонентной смеси;
- возможность применять при многих реакциях — нейтрализации, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления;
- высокая чувствительность, которая не уступает, а иногда и превосходит чувствительность обычного объемного метода титрования.



**Рис. 33**  
Кривые титрования  
сильной кислоты  
щелочью

*a* — интегральная; *б* — дифференциальная.



**Рис. 34**  
Кривые титрования смеси  
сильной и слабой кислот  
щелочью

*a* — интегральная; *б* — дифференциальная.

---

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

---

### *Работа 1.* **ИЗМЕРЕНИЕ Э. Д. С. ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Цель работы:** составление гальванических элементов и измерение их э. д. с.

Обратимый гальванический элемент может быть составлен из любых двух обратимых электродов (I рода, II рода или окислительно-восстановительных). Диффузионный потенциал на границе контактирующих растворов снижают до минимума, соединяя растворы при помощи солевого мостика (электролитического ключа), наполненного насыщенным раствором KCl.

При измерениях э. д. с. нужно помнить:

- равновесные значения э. д. с. устанавливаются не сразу, а через 3–5 мин после составления гальванического элемента;
- во избежание поляризации электродов, цепь можно замыкать при измерениях только на очень короткое время;
- следует следить за надежностью контактов (возможно образование пузырьков воздуха на кончиках солевого мостика).

#### **СПОСОБЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ**

##### **Электроды I рода.**

*1. Медный электрод  $Cu|Cu^{2+}$ .* Медную пластинку тщательно зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой и электролитически покрывают свежим слоем меди, для этого медную пластинку погружают в электролитическую ванну, наполненную раствором для электролиза. Медную пластинку (катод) и толстую медную проволоку (анод) подключают через реостат и миллиамперметр к клеммам источника постоянного тока с напряжением 4В.

Время электролиза 10–15 мин.

Состав раствора для электролиза: на 1 дм<sup>3</sup> воды — 150 г медного купороса, 25 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и 50 см<sup>3</sup> этилового спирта.

Чтобы образовался прочный слой меди, плотность тока должна быть не более 20 мА·см<sup>-2</sup>.

После электролиза пластинку тщательно отмывают водой от ацетона и уксусной кислоты, полученных при окислении этилового спирта, затем ополаскивают ее раствором CuSO<sub>4</sub> заданной концентрации и погружают в него с таким расчетом, чтобы поверхность пластинки была покрыта раствором электролита.

**2. Цинковый электрод  $Zn|Zn^{2+}$ .** Цинковую пластинку зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой и амальгамируют путем погружения в раствор нитрата ртути (I). Затем пластинку вынимают и выделившуюся на ней ртуть растирают фильтровальной бумагой до равномерного покрытия поверхности амальгамой цинка. Потенциал электрода при этом не меняется, так как при одновременном присутствии двух металлов он определяется потенциалом более активного металла. Амальгамирование предохраняет электрод от окисления и способствует устойчивости потенциала.

Амальгамированную пластинку цинка опускают в раствор сульфата цинка заданной концентрации так, чтобы ее поверхность была погружена в раствор.

Вместо амальгамирования можно очищенную пластинку электролитически цинковать. Состав раствора для электролиза: на 100 см<sup>3</sup> воды — 2,15 г ZnSO<sub>4</sub>, 3 г Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 7 г Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 г декстрина; pH ванны ≈ 4. Время цинкования 15 мин. Плотность тока 10–20 мА·см<sup>-2</sup>.

**3. Серебряный электрод  $Ag|Ag^+$ .** Электрод состоит из раствора нитрата серебра и опущенной в него платиновой пластинки, покрытой слоем серебра. Серебрение проводят электролитически.

Очищенную платиновую пластинку сначала опускают на 1–2 мин в теплый 32% раствор HNO<sub>3</sub>, а затем в раствор для серебрения. Платиновую пластинку (катод) и серебряную проволоку (анод) подключают через реостат и миллиамперметр к клеммам источника постоянного тока с напряжением 4В. Серебрение ведут в 10%

растворе  $\text{AgNO}_3$  в течение 1–2 часов. Плотность тока  $\approx 10 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Посеребренную пластинку тщательно промывают водой, раствором нитрата серебра нужной концентрации и опускают в него.

Перед каждым употреблением пластинку вновь серебрят 20–30 мин, между измерениями пластинки хранят под водой.

Для не слишком ответственных измерений серебряный электрод собирают из очищенной серебряной пластинки (проволоки) и раствора  $\text{AgNO}_3$  заданной концентрации.

#### **Окислительно-восстановительные электроды.**

1. *Электрод  $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ .* Этот электрод состоит из инертного металла (обычно платина), опущенного в окислительно-восстановительную систему, состоящую из ионов железа в разных степенях окисления. Для приготовления электрода можно использовать 0,001 моль/дм<sup>3</sup> раствор  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$  и 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствор  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соль Мора) или растворы 0,1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{FeSO}_4$  и 0,001 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в 0,25 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для приготовления электрода в стаканчик наливают равные объемы растворов (по 15 см<sup>3</sup>)  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  и погружают в него платиновый электрод.

2. *Электрод  $\text{Pt}|\text{I}^-, \text{I}_2$ .* Электрод состоит из платиновой пластинки, погруженной в окислительно-восстановительную систему, приготовленную из 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора иодида калия и растворенного в нем 0,001 моль/дм<sup>3</sup> кристаллического иода; 25–30 см<sup>3</sup> этого раствора наливают в стакан и опускают в него платиновый электрод.

3. *Электрод  $\text{Pt}|\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-, \text{H}^+$ .* Электрод состоит из платиновой пластинки, опущенной в окислительно-восстановительную систему, содержащую соли марганца в различной степени окисления. Готовят 0,1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{KMnO}_4$  и 0,001 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{MnSO}_4$ . Смешивают 25 см<sup>3</sup> раствора  $\text{KMnO}_4$  и 5 см<sup>3</sup>  $\text{MnSO}_4$ , подкисляют 2–3 каплями концентрированной серной кислоты. В полученную окислительно-восстановительную систему погружают платиновый электрод.

**Приборы и реактивы:** установка для измерения э. д. с., солевой мостик с насыщенным раствором  $\text{KCl}$ , электроды.

### ЗАДАНИЕ 1. ИЗМЕРИТЬ Э. Д. С. ХИМИЧЕСКОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

**Методика выполнения работы.** Собрать из двух указанных преподавателем электродов I рода гальванический элемент. Для этого подготовить по методике, описанной выше, нужные электроды и соединить растворы солевым мостиком. Концы мостика промыть дистиллированной водой, обтереть фильтровальной бумагой и опустить в электродные сосуды непосредственно перед измерением. Собранный элемент подключить к клеммам потенциометра (плюс к плюсу) и измерить электродвижущую силу  $E$ . Измеренные величины ( $E_{\text{изм}}$ ) записать в таблицу 14 по образцу и сопоставить с вычисленными ( $E_{\text{выч}}$ ) по уравнению Нернста, оценить погрешность  $\Delta E$ .

Т а б л и ц а 14

t = 25°C

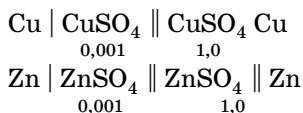
Анод (-)		Катод (+)		Гальванический элемент и его токообразующая реакция	$E_{\text{выч}}, \text{В}$	$E_{\text{изм}}, \text{В}$	$\Delta E, \text{В}$
концентрации $c$ , моль/дм <sup>3</sup> , и активности $a$ , моль/дм <sup>3</sup> , потенциалобразующих ионов	$E^0, \text{В}$	концентрации $c$ , моль/дм <sup>3</sup> , и активности $a$ , моль/дм <sup>3</sup>	$E^0, \text{В}$				
$\text{Zn}   \text{ZnSO}_4$ $c_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} =$ $= c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \gamma_{\pm} =$	-0,763	$\text{AgNO}_3   \text{Ag}$ $c_{\text{Ag}^+} =$ $a_{\text{Ag}^+} =$	0,771	$(-) \text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+} \quad   \quad 1$ $(+) \text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag} \quad   \quad 2$ $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$			

Все необходимые для вычисления э. д. с. данные — нормальные электродные потенциалы ( $E^0$ ), средние коэффициенты активностей солей в растворах указанных концентраций ( $\gamma_{\pm}$ ) заимствовать из справочных данных, приведенных в приложении.

### ЗАДАНИЕ 2. ИЗМЕРИТЬ Э. Д. С. КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

**Методика выполнения работы.** Приготовить два цинковых, медных или серебряных электрода с растворами соответствующих солей различной концентрации (активности потенциалобразующих ионов должны различаться

не менее чем в 10 раз). Составить концентрационные элементы, например,



или другие по указанию преподавателя.

Установить знаки электродов и измерить э. д. с. цепи не менее 3 раз.

Сравнить измеренные величины  $E_{\text{изм}}$  с рассчитанными по уравнению Нернста  $E_{\text{выч}}$  и оценить погрешность  $\Delta E$ . Результаты измерений и расчетов внести в таблицу 15.

Т а б л и ц а 15

Концентрационный элемент концентрации $c$ , моль/дм <sup>3</sup> , активности $a$ , моль/дм <sup>3</sup> токо- образующих ионов	Токообразую- щий процесс	Уравнение Нернста для вычисления э. д. с.	$E_{\text{изм}}$ , В	$E_{\text{выч}}$ , В	$\Delta E$ , В
$(-)\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}(+)$ $c_{\text{Ag}^+ \text{ пр}} = 1,0 \quad c_{\text{Ag}^+ \text{ пр}} = 0,001$ $a_{\text{Ag}^+ \text{ пр}} = 1,0\gamma \pm$ $a_{\text{Ag}^+ \text{ лев}} = 0,001\gamma \pm$	$(-)\text{Ag} - e = \text{Ag}^+_{\text{лев}}$ $(+)\text{Ag}^+_{\text{пр}} + e = \text{Ag}$ <hr/> $\text{Ag}^+_{\text{пр}} = \text{Ag}^+_{\text{лев}}$	$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+ \text{ пр}}}{a_{\text{Ag}^+ \text{ лев}}}$			

Коэффициенты активности потенциалобразующих ионов считать равными средним ионным коэффициентам активности солей ( $\gamma \pm$ ) при данной концентрации (см. Приложение).

### ЗАДАНИЕ 3. ИЗМЕРИТЬ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

**Методика выполнения работы.** Подготовить для исследования несколько окислительно-восстановительных электродов, указанных преподавателем. Для определения потенциала отдельного электрода нужно составить гальванический элемент из исследуемого электрода и электрода сравнения, в качестве которого можно использовать хлор-серебряный электрод  $\text{Ag}, \text{AgCl} \mid \text{KCl}_{\text{нас}}$  фабричного изготовления; солевой мостик в этом случае не нужен, электрод просто ополаскивают несколько раз дистиллированной водой и опускают непосредственно в исследуемый раствор.



Измеряя э. д. с. элемента ( $E$ ), которая является разностью электродных потенциалов, составляющих его электродов:

$$E = E_+ - E_-$$

и принимая электродный потенциал хлорсеребряного электрода  $\text{Ag, AgCl} | \text{KCl}_{\text{нас}}$  при  $t = 25^\circ\text{C}$  равным 0,220 В, легко рассчитать электродный потенциал исследуемой системы.

При вычислении нужно учесть, что в разных цепях электрод сравнения может оказаться или положительным, или отрицательным. Результаты измерений занести в таблицу 16.

Таблица 16

Исследуемый электрод	Гальванический элемент	$E_{\text{выч}}, \text{В}$	$E_{\text{изм}}, \text{В}$	$\Delta E, \text{В}$
$\text{Pt}   \text{I}^-, \text{I}_2$	$(-)\text{Ag, AgCl}   \text{Cl}^-   \text{I}^-, \text{I}_2   \text{Pt}$			
$\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-, \text{H}^+   \text{Pt}$	$(-)\text{Ag, AgCl}   \text{Cl}^-   \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+   \text{Pt}$			

Чтобы убедиться в надежности полученных величин электродных потенциалов, можно составить гальванический элемент из двух исследованных окислительно-восстановительных электродов, один из которых будет катодом, а другой анодом, измерить его э. д. с. ( $E_{\text{изм}}$ ) и сравнить с величиной ( $E_{\text{выч}}$ ), рассчитанной как разность электродных потенциалов:

$$E_{\text{выч}} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}.$$

Если измерения выполнены верно, значения  $E_{\text{изм}}$  и  $E_{\text{выч}}$  должны совпадать в пределах ошибки опыта ( $\pm 0,05 \text{ мВ}$ ). Результаты измерений и расчетов внести в таблицу 17.

Таблица 17

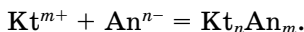
Анод (-)		Катод (+)		Гальванический элемент	$E_{\text{выч}}, \text{В}$	$E_{\text{изм}}, \text{В}$	$\Delta E, \text{В}$
состав	$E, \text{В}$	состав	$E^0, \text{В}$				
$\text{Pt}   \text{I}^-, \text{I}_2$		$\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+   \text{Pt}$					

*Работа 2.*  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ**  
**ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ**  
**ТРУДНОРАСТВОРИМОЙ СОЛИ**

**Цель работы:** определение ПР труднорастворимой соли.

**КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

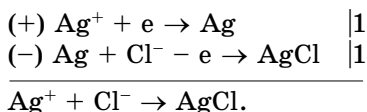
Чтобы определить произведение растворимости труднорастворимой соли  $Kt_nAn_m$  методом э. д. с., нужно подобрать гальванический элемент, токообразующей реакцией которого являлся бы процесс:



Для определения произведения растворимости соли  $AgCl$  может служить составленный из электрода I рода (катод) и электрода II рода (анод) гальванический элемент:



Токообразующая реакция элемента — результат электродных процессов, протекающих на положительном и отрицательном электродах



Согласно уравнению Нернста, э. д. с. этого элемента (при замене активностей ионов на их концентрации) определяется выражением:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-},$$

где  $c_{Ag^+}$  — концентрация ионов  $Ag^+$  в правом стаканчике;  $c_{Cl^-}$  — концентрация ионов  $Cl^-$  в левом стаканчике.

$E^0$  — нормальная э. д. с. элемента связана с константой равновесия токообразующей реакции ( $K_c$ ) и, следовательно, произведением растворимости соли  $AgCl$  ( $L_{AgCl}$ ) простым соотношением:

$$E^0 = \frac{RT}{F} \cdot \ln K_c = -\frac{RT}{F} \cdot \ln L_{AgCl}. \quad (5.33)$$

Таким образом, измеряя э. д. с. элемента  $E$ , можно рассчитать произведение растворимости  $\text{AgCl}$  из соотношения:

$$E = -\frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}} + \frac{RT}{F} \ln(c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}). \quad (5.34)$$

**Приборы и реактивы:** потенциометр, 2 серебряных электрода, 2 сосуда для электродов, электролитический мостик, растворы хлорида калия и нитрата серебра.

#### МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Собрать гальванический элемент. Электроды представляют собой две короткие серебряные проволоки. Электролитический мостик —  $U$ -образная трубка, заполненная агар-агаром с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Поверхность электродов перед каждым опытом следует покрыть свежим слоем серебра.

Сосудики тщательно вымыть и высушить, затем в них налить 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствор нитрата серебра, погрузить серебряные электроды и соединить солевым мостиком. Если э. д. с. отличается от нуля, то электроды следует накоротко замкнуть на 2–3 мин и снова измерить э. д. с. Если и в этом случае потенциалы электродов будут различаться, то серебрение электродов придется повторить. Затем из одного сосуда раствор  $\text{AgNO}_3$  вылить и, не ополаскивая его, налить 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствор хлорида калия. Раствор окажется слегка мутным из-за наличия в нем взвеси  $\text{AgCl}$ . Опустить в раствор серебряный электрод и измерить э. д. с. элемента.

Считая  $c_{\text{Ag}^+} = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>,  $c_{\text{Cl}^-} = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, рассчитать  $L_{\text{AgCl}}$  из соотношения (5.34).

Результаты измерений и расчетов занести в таблицу 18.

Т а б л и ц а 18

№ опыта	Концентрации растворов		$E, B$	$t^\circ C$	$L_{\text{AgCl}}$
	$KCl$	$AgNO_3$			

*Работа 3.*  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ПРИ ПОМОЩИ  
СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА**

**Приборы и реактивы:** потенциометр или иономер, стеклянный электрод, хлорсеребряный электрод, реактивы для приготовления растворов с определенным pH (см. Приложение).

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ**

Подготовить стеклянный электрод к работе.

Поверхность длительно не работавшего стеклянного электрода предварительно должна быть обработана разбавленным раствором хромовой кислоты или 5% раствором аммиака, тщательно промыта водой и бидистиллятом и затем выдержана несколько суток в разбавленном растворе HCl.

Перед погружением в рабочий раствор стеклянный электрод ополоснуть бидистиллятом и порцией рабочего раствора.

Приготовить стандартные растворы с известными pH. Стандартные растворы должны быть выбраны так, чтобы охватить весь предполагаемый спектр значений pH с интервалом 1–1,5 единицы pH. Для приготовления стандартных калибровочных растворов могут быть использованы фиксажы или, например, универсальная буферная смесь Бриттона (см. Приложение).

Собрать элемент:

Стеклянный электрод	Внешний раствор, содержащий ионы $H^+$	$KCl_{\text{нас.}}$ $H_2O$	Электрод сравнения
---------------------	--	-------------------------------	--------------------

Провести калибровку э. д. с. элемента. Для этого рабочий сосуд заполнить последовательно стандартными растворами с известным pH и 3–4 раза измерить э. д. с. элемента, используя потенциометр с высоким входным сопротивлением или pH-метр любой модели.

Перед работой изучить инструкцию, ознакомиться с прибором и методикой измерения э. д. с. Обратить внимание на необходимость тщательно промывать стеклянный электрод раствором дистиллированной водой и рабочим раствором перед каждым измерением. Обтирать поверхность стеклянного электрода нельзя! Результаты занести в таблицу 19.

Т а б л и ц а 19

№ опыта	pH стандартного раствора	э. д. с. элемента $E$ , мВ	Среднее арифметическое значение э. д. с. $\bar{E}$ , мВ
1			
2			
3			

Построить калибровочную кривую: среднее арифметическое значение э. д. с. ( $\bar{E}$ ) (ось ординат) — pH (ось абсцисс). Линейная зависимость  $\bar{E}$  – pH служит критерием пригодности стеклянного электрода для дальнейших измерений.

Определить pH растворов, предложенных преподавателем.

Рабочий сосуд заполнить исследуемым раствором, 3–4 раза измерить э. д. с. элемента и по калибровочному графику  $\bar{E}$  – pH найти pH раствора.

Соотношение  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$  позволяет рассчитать активность ионов  $\text{H}^+$  в исследуемом растворе ( $a_{\text{H}^+}$ ).

После работы стеклянный электрод промывается дистиллированной водой и хранится в разбавленном растворе соляной кислоты. Ни в коем случае нельзя оставлять стеклянный электрод в сухом виде.

#### Работа 4.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТИОНОВ МЕДИ (II) В РАСТВОРЕ

**Цели работы:** ознакомление с методикой работы с ионоселективным электродом и определение активности катионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе.

#### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Ионообменные (ионоселективные) электроды изготовлены из специальных ионитов, обменивающихся с раствором определенным видом катионов или анионов, а возникающий на границе раздела фаз электродный потенциал зависит от активности (концентрации) обменивающихся ионов в соответствии с уравнением Нернста. Однако в отличие от металлических и неметаллических электродов величина стандартного потенциала ионосе-

лективного электрода неизвестна. Поэтому, как и в случае стеклянного электрода, перед измерением активности ионов в исследуемом растворе требуется калибровка электрода с использованием стандартных растворов с известной активностью соответствующих ионов.

**Приборы и реактивы:** иономер, ионоселективный электрод, обратимый по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ , хлорсеребряный электрод сравнения, раствор  $\text{CuSO}_4$ , 0,1 моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{NaNO}_3$  0,3 моль/дм<sup>3</sup>, мерная колба емкостью 100 см<sup>3</sup>, пипетка на 10 см<sup>3</sup>, дистиллированная вода.

#### МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Путем последовательного разбавления исходного 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора  $\text{CuSO}_4$  раствором  $\text{NaNO}_3$  0,3 моль/дм<sup>3</sup> готовят стандартные растворы:  $a = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $a = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> и  $a = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

В стандартный раствор с  $a = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> погружают ионоселективный и хлорсеребряный электроды, подключают их к иономеру и измеряют э. д. с.

Затем измеряют э. д. с. гальванических элементов с использованием растворов  $\text{CuSO}_4$  с активностями ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , равными  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Строят калибровочный график: активность ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (по оси абсцисс) — величины э. д. с. (по оси ординат).

Измерив э. д. с. гальванического элемента, в котором активность  $\text{Cu}^{2+}$  неизвестна, находят ее по калибровочному графику.

Измерение э. д. с. повторяют 3–4 раза и берут среднее значение.

Результаты измерений заносят в таблицу:

№ опыта	$a_{\text{Cu}^{2+}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	э. д. с. $E$ , мВ	Среднее значение $E$ , мВ
1	$1 \cdot 10^{-4}$		
2			
3			
4	$1 \cdot 10^{-3}$		
5			
6			
7			
8			

*Работа 5.*  
**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ  
ТИТРОВАНИЕ**

**Цели работы:** освоение методики потенциометрического титрования и количественный анализ раствора.

**КРАТКИЕ  
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

При потенциометрическом титровании аналитическим сигналом, позволяющим определить эквивалентную точку, является величина э. д. с. гальванического элемента, состоящего из индикаторного и хлорсеребряного электродов. Поэтому основными задачами являются правильный выбор индикаторного электрода и точное определение скачка потенциала, т. е. э. д. с. Потенциал индикаторного электрода должен зависеть от активности определяемых ионов или добавляемых при титровании.

Так, при кислотно-основном титровании индикаторным электродом может быть стеклянный электрод, а при окислительно-восстановительном титровании — платиновая проволока. В то же время при количественном определении  $a_{\text{Cl}^-}$  путем титрования исследуемого раствора нитратом серебра в качестве индикаторного может быть выбран ионоселективный электрод, обратимый относительно  $\text{Ag}^+$ , или серебряная проволока. В процессе титрования добавляемые ионы  $\text{Ag}^+$  связываются с ионами  $\text{Cl}^-$  и активность  $a_{\text{Ag}^+}$  остается практически постоянной. При добавлении первой порции титранта после точки эквивалентности активность ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе резко возрастает и наблюдается скачок потенциала. Эквивалентный объем титранта определяется путем построения интегральной и дифференциальной кривых титрования.

**Приборы и реактивы:** рН-метр (иономер), индикаторный электрод (стеклянный или ионоселективный, обратимый по отношению к ионам серебра), хлорсеребряный электрод, бюретка емкостью 25 см<sup>3</sup>, стакан для титрования емкостью 50 см<sup>3</sup>, раствор титранта (КОН или  $\text{AgNO}_3$ ), растворы для исследования.

### ЗАДАНИЕ 1. ТИТРОВАНИЕ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ ЩЕЛОЧЬЮ

**Методика выполнения работы.** Собрать установку для потенциометрического титрования. Для этого в стаканчик объемом  $50 \text{ см}^3$  наливают  $10 \text{ см}^3$  примерно  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  раствора  $\text{HCl}$ , погружают в раствор стеклянный и хлор-серебряный электроды и подсоединяют их к соответствующим клеммам рН-метра.

Закрепляют бюретку объемом  $25 \text{ см}^3$ , заполненную  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  раствором  $\text{NaOH}$  (раствор щелочи должен быть титрован) в лапке штатива над стаканчиком.

Измеряют э. д. с. гальванического элемента, приливают в раствор кислоты  $1 \text{ см}^3$  щелочи из бюретки, перемешивая раствор магнитной мешалкой, и вновь измеряют э. д. с. Продолжают приливать по  $1 \text{ см}^3$  щелочи и измерять э. д. с., пока общий объем прилитой щелочи не достигнет  $7 \text{ см}^3$ . При приближении к точке эквивалентности, когда суммарный объем прибавленной щелочи достигнет  $8 \text{ см}^3$ , следует прибавлять по  $0,2 \text{ см}^3$  раствора щелочи.

О конце титрования можно судить по резкому увеличению э. д. с. при добавлении очередной небольшой порции щелочи. После точки эквивалентности нужно продолжить титрование, добавляя по  $0,5 \text{ см}^3$  щелочи. Результаты измерений заносят в таблицу 20.

Т а б л и ц а 20

Объем титранта $V$ , $\text{см}^3$	0	1	2	3			
э. д. с. элемента $E$ , $\text{мВ}$							
Объем одной порции титранта $\Delta V$ , $\text{см}^3$		1	1	1			
$\Delta E$ , $\text{мВ}$							
$\left  \frac{\Delta E}{\Delta V} \right $							
$V_{\text{ср}} = \frac{V_{n+1} + V_n}{2}$ , $\text{см}^3$		0,5	1,5	2,5			

По результатам измерений строят интегральную:  $E = f(V)$  и дифференциальную  $\left| \frac{\Delta E}{\Delta V} \right| = f(V_{\text{ср}})$  кривые титрования и определяют эквивалентный объем щелочи ( $V_{\text{щ}}$ ), требуемый для полной нейтрализации кислоты.



Концентрацию исследуемого раствора кислоты  $c_k$  вычисляют по формуле:

$$c_k \cdot V_k = c_{щ} \cdot V_{щ} \text{ и } c_k = \frac{c_{щ} \cdot V_{щ}}{V_k},$$

где  $V_k$  — объем аликвотной части кислоты ( $10 \text{ см}^3$ ),  $c_{щ}$  — концентрация щелочи, используемой в качестве титранта,  $V_{щ}$  — объем добавленной щелочи в точке эквивалентности.

### ЗАДАНИЕ 2. ТИТРОВАНИЕ СМЕСИ СИЛЬНОЙ И СЛАБОЙ КИСЛОТ

**Методика выполнения работы.** Необходимо смешать по  $5 \text{ см}^3$   $0,1$  моль/ $\text{дм}^3$  растворов соляной и уксусной кислот. Титровать смесь кислот потенциометрически в той же установке, что и в задании 1.

Вначале провести ориентировочное титрование, добавляя каждый раз по  $1 \text{ см}^3$  щелочи, построить интегральную кривую титрования и определить области скачков потенциала. Затем провести точное титрование, добавляя при приближении к точкам эквивалентности по  $0,2 \text{ см}^3$  титранта. Занести результаты измерений в таблицу, построить дифференциальную кривую титрования, найти объемы щелочи, соответствующие двум точкам эквивалентности и вычислить концентрацию соляной и уксусной кислот в растворе.

### ЗАДАНИЕ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИД-ИОНОВ ТИТРОВАНИЕМ НИТРАТОМ СЕРЕБРА

**Методика выполнения работы.** В стакан емкостью  $50 \text{ см}^3$  наливают  $20 \text{ см}^3$  раствора хлорида калия, концентрация которого составляет около  $0,01$  моль/ $\text{дм}^3$ . В раствор вносят  $0,6 \text{ г}$   $\text{KNO}_3$  и погружают ионоселективный электрод, обратимый относительно ионов  $\text{Ag}^+$ . В другой стакан наливают  $20 \text{ см}^3$   $0,3$  моль/ $\text{дм}^3$  раствора  $\text{KNO}_3$  и помещают хлорсеребряный электрод. Оба раствора соединяют солевым мостиком, заполненным насыщенным раствором  $\text{KNO}_3$ .

Электроды присоединяют к соответствующим клеммам иономера и измеряют э. д. с.

Бюретку заполняют раствором нитрата серебра с точно известной концентрацией ( $\sim 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>).

Из бюретки порциями по 0,2 см<sup>3</sup> в исследуемый раствор добавляют титрант и измеряют э. д. с. После резкого изменения величины э. д. с. добавляют еще 2–3 порции титранта. Результаты титрования вносят в таблицу, аналогичную приведенной в задании 1.

По экспериментальным данным строят интегральную и дифференциальную кривые титрования, определяют эквивалентный объем и рассчитывают концентрацию хлорид-ионов в исследуемом растворе.

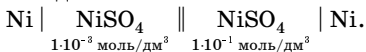
### ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Каков механизм возникновения электродного потенциала?
2. От каких факторов зависит величина электродного потенциала?
3. Что представляет собой электрод первого рода? Напишите для него уравнение Нернста.
4. Что представляет собой стандартный водородный электрод?
5. По какому принципу построен ряд напряжений? Какие выводы можно сделать на основании положения металла в этом ряду?
6. Что представляет собой электрод второго рода? Напишите для него уравнение Нернста.
7. Напишите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода. Какие свойства вещества характеризует величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала?
8. Сформулируйте условие самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции.
9. Потенциал водородного электрода в данном растворе равен  $-0,177$  В по отношению к стандартному водородному электроду. Каков pH раствора?
10. Чему равен потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $0,02$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{FeSO}_4$  по отношению к стандартному водородному электроду?
11. В чем состоит принцип работы гальванического элемента?
12. Как рассчитывают э. д. с. гальванических элементов?
13. Какая токообразующая реакция протекает в гальваническом элементе:  $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{H}_2(\text{Pt})$ .

$0,01 \text{ моль / дм}^3 \quad \text{pH}=2$

Какова э. д. с. этого элемента?

14. Составьте схемы гальванических элементов, в которых протекают следующие токообразующие реакции:
  - а)  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - б)  $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 = \text{SnCl}_4 + 2\text{FeCl}_2$ .
15. Какие гальванические элементы называют концентрационными? Какие токообразующие процессы в них протекают?
16. Рассчитайте э. д. с. гальванического элемента:



17. Какие из следующих реакций могут протекать самопроизвольно в прямом направлении:
  - а)  $2\text{KI} + \text{Br}_2 = 2\text{KBr} + \text{I}_2$
  - б)  $\text{Sn}^{+4} + 2\text{Fe}^{+2} = \text{Sn}^{+2} + 2\text{Fe}^{+3}$
  - в)  $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{+2} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{+2} + 5\text{Fe}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O}$
18. Рассчитайте константы равновесия следующих реакций:
  - а)  $2\text{Ce}^{+4} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow 2\text{Ce}^{+3} + \text{Cl}_2$
  - б)  $\text{Co}^{+3} + \text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Co}^{+2} + \text{Fe}^{+3}$
  - в)  $2\text{Fe}^{+3} + 2\text{I}^- \leftrightarrow 2\text{Fe}^{+2} + \text{I}_2$
19. Какую роль в гальваническом элементе играет солевой мостик?
20. Чему равна э. д. с. гальванического элемента:



21. Э. д. с. цепи:



- равна 0,0525 В. Потенциал каломельного электрода  $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$  по отношению к стандартному водородному электроду равен 0,3369 В. Коэффициент активности  $\text{KCl}$  в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе равен 0,77. Чему равно произведение растворимости  $\text{AgCl}$ ?
22. Напишите выражение для потенциала бромсеребряного электрода.
  23. Объясните, почему электродный потенциал увеличивается с повышением температуры?
  24. Э. д. с. гальванического элемента  $\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{KCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$  равна 0,49 В. Написать уравнение токообразующей реакции. Рассчитать величину  $\Delta G$ .
  25. Температурный коэффициент э. д. с. элемента, приведенного в п. 24, равен  $-1,86 \cdot 10^{-4}$  В/К. Рассчитать величину  $\Delta H$  токообразующей реакции.
  26. Рассчитайте, как изменяется потенциал окислительно-восстановительного электрода при потенциометрическом титровании раствора хлорида железа (III) с молярной концентрацией 0,02 моль/дм<sup>3</sup> раствором хлорида олова (II) той же концентрации. Постройте кривую титрования.



## ГЛАВА ШЕСТАЯ

# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

---

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

---

Химическая кинетика изучает скорость и механизм протекания химических реакций, а также влияющие на них факторы. Термодинамические расчеты позволяют установить *принципиальную возможность* самопроизвольно-го протекания химической реакции и степень превращения исходных веществ. Однако термодинамический критерий реакционной способности химической системы не дает представления о *реальной возможности* процесса. Так, термодинамические расчеты для смеси водорода и кислорода показывают, что при стандартных условиях эти вещества должны самопроизвольно вступать в реакцию с образованием воды. В действительности смесь этих газов при стандартных условиях может существовать очень долго без заметного образования воды. Если в эту смесь ввести катализатор в виде платиновой черни, то реакция произойдет практически мгновенно и полностью.

Таким образом, для характеристики реакционной способности химической системы кроме термодинамического критерия необходим *кинетический критерий* — *скорость реакции*.

Под скоростью реакции  $v$  понимают изменение количества вещества  $v$  в единице объема  $V$  в единицу времени  $\tau$  или изменение молярной концентрации  $c$  в единицу времени

$$v = \pm \Delta v / V \cdot \Delta \tau = \pm \Delta c / \Delta \tau. \quad (6.1)$$

Скорость реакции всегда положительна. Однако при протекании реакции концентрации исходных веществ

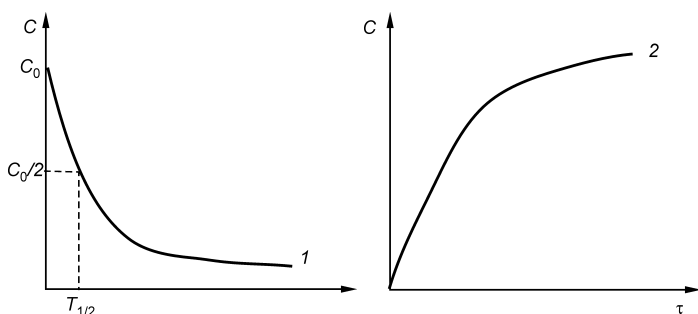


Рис. 35  
Кинетические кривые для исходных веществ (кривая 1)  
и продуктов реакции (кривая 2)

уменьшаются ( $\Delta c < 0$ ), а продуктов реакции возрастают ( $\Delta c > 0$ ). На рисунке 35 представлены графики зависимости концентраций исходных веществ и продуктов реакции от времени — кинетические кривые. Если скорость реакции изучают по изменению концентрации исходного вещества, то в выражении (6.1) берется знак «-», а если скорость реакции изучают по изменению концентрации продукта реакции, то в выражении (6.1) берется знак «+».

Выражение (6.1) справедливо для средней скорости реакции за промежуток времени  $\Delta \tau$ . Если взять бесконечно малый промежуток времени  $d\tau$ , то получится выражение для мгновенной скорости в любой конкретный момент времени

$$v = \pm dc/d\tau. \quad (6.2)$$

Графически мгновенная скорость реакции определяется тангенсом угла наклона касательной к кинетической кривой скорости в соответствующий момент времени. Скорость реакции измеряют в моль/(дм<sup>3</sup>·время).

Экспериментальные исследования показали, что скорость реакции зависит от многих факторов:

1) природы реагирующих веществ. Так, например, взаимодействие между электролитами протекает практически мгновенно в отличие от взаимодействия молекул с ковалентными связями;

2) концентрации реагирующих веществ — скорость реакции увеличивается с повышением концентрации;

3) температуры — скорость реакции увеличивается с повышением температуры;

4) физического состояния вещества. По агрегатному состоянию реагирующих веществ химические реакции делятся на *гомогенные* и *гетерогенные*. В гомогенных химических реакциях реагирующие вещества и среда образуют одну фазу. Химические реакции, в которых реагенты находятся в различных фазах, а также реакции, протекающие на границе раздела фаз, называются гетерогенными. Скорость гетерогенных реакций существенно зависит от площади поверхности, на которой они протекают. Увеличение площади поверхности твердого вещества путем измельчения приводит к возрастанию скорости реакции;

5) влияния катализаторов. Сильное влияние на скорость химической реакции оказывают некоторые вещества — *катализаторы*. Вводимые в реакционную систему в небольших количествах, они значительно изменяют скорость реакции и выделяются в конце реакции в химически неизменном состоянии;

6) влияния инициаторов. Имеется большая группа химических реакций — окисление молекулярным кислородом, галогенирование органических соединений, крекинг углеводородов, процессы полимеризации и др., которые начинаются в присутствии инициаторов. Инициаторами называют вещества, которые легко распадаются на активные частицы (радикалы, свободные атомы, возбужденные молекулы и др.). В качестве инициаторов используют пары натрия, некоторые перекисные и азосоединения. Реакции, протекающие с участием активных частиц, называются *цепными*;

7) влияния электромагнитного излучения. Реакции, протекающие под влиянием излучения ультрафиолетового или видимого участка спектра, называются *фотохимическими*. При поглощении кванта света молекулы возбуждаются и становятся реакционноспособными. К фотохимическим реакциям относятся фотосинтез, фотографический процесс, выцветание красок и др.

Основные факторы, от которых зависит скорость реакции, рассмотрены далее более подробно.

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Реакции бывают простыми и сложными. *Простыми* (элементарными) называют реакции, протекающие в одну стадию. *Сложными* называют реакции, протекающие в несколько стадий.

Число частиц, участвующих в простой реакции или в отдельной стадии сложной реакции, называется *молекулярностью*. Простые реакции могут быть мономолекулярными, бимолекулярными и тримолекулярными. Если при бимолекулярной реакции концентрация одного из исходных веществ значительно больше концентрации другого вещества, то во время реакции концентрация вещества, взятого в избытке, остается практически постоянной. Подобные реакции принято называть *псевдомономолекулярными*.

Уравнение, связывающее скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ, называется *кинетическим*.

Для простых реакций зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ выражается законом действия масс: *скорость реакции пропорциональна произведению молярных концентраций всех реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам*.

Для простой реакции  $aA + bB = cC + dD$  кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = kc_A^a \cdot c_B^b. \quad (6.3)$$

Сумма  $(a + b)$  равна молекулярности. Коэффициент пропорциональности  $k$  называется *константой скорости химической реакции*. Константа скорости не зависит от концентрации реагирующих веществ и численно равна скорости реакции при концентрациях, равных единице.

Сложная реакция состоит из нескольких стадий, и ее скорость определяется скоростью самой медленной стадии — *лимитирующей*. Скорость сложной реакции  $aA + bB = cC + dD$  тоже зависит от концентраций  $A$  и  $B$ , но характер этой зависимости может быть определен толь-

ко экспериментально. Кинетическое уравнение для сложной реакции

$$v = k \cdot c_A^l \cdot c_B^m. \quad (6.4)$$

Величины  $l$  и  $m$  называются частными порядками реакции по веществам  $A$  и  $B$ , а сумма  $n = l + m$  — общим порядком реакции.

*Порядок реакции — это сумма показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении реакции.*

Порядок сложной реакции может быть величиной как целой, так и дробной ( $0 \leq n \leq 3$ ) и может быть найден только экспериментально. Для простых реакций порядок совпадает с молекулярностью и может быть величиной только целой.

#### РЕАКЦИИ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА

В общем виде кинетическое уравнение реакции нулевого порядка

$$-dc/d\tau = k \cdot c^0 \text{ или } -dc = k \cdot d\tau.$$

Скорость реакции постоянна и не зависит от концентрации реагирующих веществ. После интегрирования получим:

$$-c = k \cdot \tau + B,$$

где  $B$  — постоянная интегрирования.

При  $\tau = 0$   $B = -c_0$ . Тогда

$$c = c_0 - k \cdot \tau$$

$$k = \frac{1}{\tau}(c_0 - c), \quad (6.5)$$

где  $c_0$ ,  $c$  — начальная концентрация исходного вещества и концентрация в момент времени  $\tau$  от начала реакции.

Константу скорости реакции нулевого порядка измеряют в моль/дм<sup>3</sup>·время.

Если  $c = c_0/2$ , то  $\tau = \tau_{1/2}$ . Тогда

$$k = \frac{c_0}{2\tau_{1/2}}$$

или

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k}, \quad (6.6)$$

где  $\tau_{1/2}$  — период полупревращения.



*Период полупревращения — это время, в течение которого в реакцию вступит половина исходного количества вещества.*

Период полупревращения можно определить графически по кинетической кривой (см. рис. 35). Для реакции нулевого порядка период полупревращения возрастает с увеличением начальной концентрации реагентов.

Реакциями нулевого порядка как правило являются гетерогенные реакции, происходящие на поверхности.

### РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

В общем виде кинетическое уравнение реакции первого порядка

$$-dc/d\tau = k \cdot c^1 \text{ или } -dc/c = k \cdot d\tau.$$

После интегрирования получим  $-\ln c = k \cdot \tau + B$ , где  $B$  — постоянная интегрирования. При  $\tau = 0$   $B = -\ln c_0$ . Тогда

$$\begin{aligned} \ln c &= \ln c_0 - k\tau \\ k &= \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Константу скорости реакции первого порядка измеряют в единицах — время<sup>-1</sup>.

Период полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (6.8)$$

*Период полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации вещества.*

### РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

При равных начальных концентрациях реагентов в общем виде кинетическое уравнение реакции второго порядка

$$\begin{aligned} -dc/d\tau &= k \cdot c^2 \\ \text{или} \quad -dc/c^2 &= k \cdot d\tau. \end{aligned}$$

После интегрирования получим:

$$1/c = k \cdot \tau + B,$$

где  $B$  — постоянная интегрирования.

При  $\tau = 0$   $B = 1/c_0$ . Тогда  $1/c = 1/c_0 + k \cdot \tau$

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right). \quad (6.9)$$

Константу скорости реакции второго порядка измеряют в  $\text{дм}^3/\text{моль} \cdot \text{время}$ .

Период полупревращения

$$\tau_{1/2} = 1/k \cdot c_0. \quad (6.10)$$

*Для реакции второго порядка период полупревращения уменьшается с увеличением начальной концентрации реагентов.*

### РЕАКЦИИ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА

При равных начальных концентрациях реагентов в общем виде кинетическое уравнение реакции третьего порядка

$$-dc/d\tau = k \cdot c^3 \quad \text{или} \quad -dc/c^3 = k \cdot d\tau.$$

После интегрирования получим:

$$1/2c^2 = k \cdot \tau + B,$$

где  $B$  — постоянная интегрирования.

При  $\tau = 0$   $B = \frac{1}{c_0^2}$ . Тогда

$$1/c^2 = 1/c_0^2 + 2k\tau$$

$$k = \frac{1}{2\tau} \left( \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right). \quad (6.11)$$

Константу скорости реакции третьего порядка измеряют в  $\text{дм}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{время})$ .

Период полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}. \quad (6.12)$$

Для реакции третьего порядка период полупревращения обратно пропорционален квадрату начальной концентрации реагентов.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Порядок реакции определяют, используя опытные данные об изменении концентрации реагирующих веществ со временем. Концентрацию определяют методами аналитической химии (например, титрованием) или физико-химическими методами (например, измерением оптической плотности, объема выделившегося газа, угла вращения плоскости поляризации, показателя преломления, вязкости, электрической проводимости и т. п.).

Для определения порядка реакции используют различные методы.

**1. Метод подстановки.** Экспериментально находят концентрацию одного из веществ через определенные промежутки времени от начала реакции. Подставляют найденные значения концентрации в уравнения (6.5), (6.7), (6.9) и (6.11) и рассчитывают значения константы скорости. Уравнение, которое дает одинаковые значения константы скорости в различные моменты времени (в пределах погрешности опыта), указывает на порядок реакции.

**2. Графический метод.** Из приведенных выше уравнений следует, что зависимость концентрации от времени для различных порядков может быть выражена прямой линией в соответствующей системе координат:  $c - \tau$  (для  $n = 0$ ),  $\ln c - \tau$  (для  $n = 1$ ),  $1/c - \tau$  (для  $n = 2$ ),  $1/c^2 - \tau$  (для  $n = 3$ ). Отложив на оси абсцисс время  $\tau$ , а на оси ординат  $c$ ,  $\lg c$ ,  $1/c$ ,  $1/c^2$ , для изучаемой реакции получают четыре линии. Система координат, в которой экспериментальные точки лягут на прямую линию, укажет на порядок реакции, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен константе скорости  $k$  (для  $n = 0, 1, 2$ ) или  $2k$  (для  $n = 3$ ).

**3. По периоду полупревращения.** Период полупревращения для реакций различного порядка по-разному зависит от начальной концентрации реагентов (уравнения (6.6), (6.8), (6.10), (6.12)). Для реакции нулевого порядка  $\tau_{1/2}$  прямо пропорционален начальной концентрации  $c_0$ , для реакции первого порядка — не зависит от начальной концентрации  $c_0$ , для реакции второго порядка — обратно пропорционален  $c_0$ , для реакции третьего

порядка обратно пропорционален  $c_0^2$ . Проводят опыты с различными начальными концентрациями реагирующих веществ, находят  $\tau_{1/2}$ , делают вывод о порядке реакции.

Если порядок реакции равен дробной величине, то его можно определить графически по периоду полупревращения. Для реакции  $n$ -го порядка справедлива зависимость:

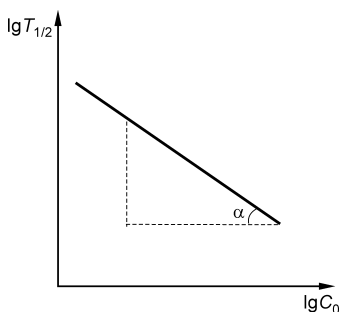


Рис. 36  
График для определения порядка реакции по периоду полупревращения

$$\lg \tau_{1/2} = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \lg c_0. \quad (6.13)$$

По экспериментальным данным  $\tau_{1/2}$  и  $c_0$  строят график в координатах  $\lg \tau_{1/2} - \lg c_0$  (рис. 36). Получают прямую линию, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен  $(n-1)$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = n - 1 \text{ или } n = \operatorname{tg} \alpha + 1.$$

#### ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Скорость химических реакций с повышением температуры резко возрастает. Эта зависимость приближенно описывается эмпирическим правилом Вант-Гоффа: *при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза.*

Математически правило Вант-Гоффа можно выразить уравнением:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (6.14)$$

где  $v_1$  — скорость реакции при температуре  $t_1$ ;  $v_2$  — скорость реакции при температуре  $t_2$ ;  $\gamma$  — температурный коэффициент скорости, равный 2–4 для разных реакций.

Например, при повышении температуры на 50 градусов скорость увеличится в 32 раза (если  $\gamma$  принять

равным 2). Чем объясняется такое сильное влияние температуры?

**Теория активных столкновений.** Теория активных столкновений была разработана Аррениусом на базе молекулярно-кинетических представлений. Согласно этой теории, для того чтобы между веществами  $A$  и  $B$  произошла реакция, их молекулы должны столкнуться. Частота столкновений  $Z$  пропорциональна произведению концентраций  $[A] \cdot [B]$ . Если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию, скорость реакции равнялась бы частоте столкновений. Расчеты показывают, что скорости химических реакций были бы очень высоки. В действительности частота столкновений  $Z$  на много порядков больше реальных скоростей химических реакций.

Аррениус предположил, что только *активные столкновения* молекул приводят к химическому взаимодействию. Под активными столкновениями условно понимают столкновения, в которых суммарная энергия поступательного движения по линии, соединяющей центры сталкивающихся молекул, больше либо равна некоторой минимальной энергии.

*Минимальная энергия, которая необходима для того, чтобы между молекулами при их столкновении произошло химическое взаимодействие, получила название энергии активации.*

Соотношение между константой скорости реакции, частотой столкновений и долей активных столкновений описывает *уравнение Аррениуса*:

$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (6.15)$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $Z$  — частота столкновений (число столкновений в единице объема за единицу времени), измеряется в единицах константы скорости;  $E_a$  — энергия активации, кДж/моль;  $R$  — газовая постоянная, кДж/моль·К;  $T$  — абсолютная температура, К.

Множитель  $e^{-E_a/RT}$  называют экспоненциальным, он характеризует долю активных столкновений молекул от их общего числа. Из уравнения Аррениуса видно, что

доля активных столкновений, а значит и константа скорости тем больше, чем меньше энергия активации и чем выше температура. С увеличением температуры повышается кинетическая энергия молекул, а следовательно и доля активных молекул.

Имеется много реакций, для которых значения  $Z$ , найденные опытным путем, на несколько порядков меньше рассчитанных. Поэтому в уравнение Аррениуса введен поправочный множитель  $P$  (стерический фактор), учитывающий ориентацию сложных молекул в пространстве в момент столкновения по отношению друг к другу:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-E_a / RT}. \quad (6.16)$$

Чем сложнее участвующие в реакции молекулы, тем меньше  $P$ , а значит, и скорость реакции.

Уравнение Аррениуса можно представить также в виде:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (6.17)$$

где  $k_1, k_2$  — константы скорости соответственно при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

Энергию активации можно рассчитать по уравнению (6.17), если известны константы скорости реакции при двух температурах, а также определить графически. В логарифмической форме уравнение Аррениуса имеет вид:

$$\ln k = \ln Z - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (6.18)$$

Из уравнения (6.18) следует, что зависимость  $\ln k = (1/T)$  носит линейный характер (рис. 37). Если опытным путем определены константы скорости при нескольких температурах, то необходимо построить график в системе координат  $\ln k - 1/T$ . Тангенс угла наклона полученной прямой линии к оси абсцисс равен  $-E_a/R$ , а длина отрезка  $|OA|$  равна  $\ln Z$ .

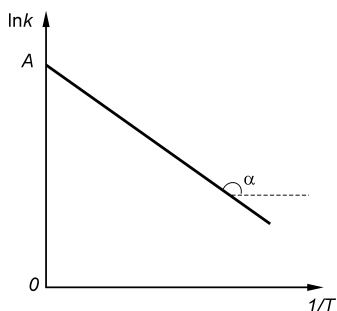


Рис. 37  
Зависимость  $\ln k$  от  $1/T$

### ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

*Изменение скорости реакций в присутствии катализатора называется катализом.* Катализ может быть положительным и отрицательным. Положительные катализаторы ускоряют реакции. Это обусловлено тем, что положительный катализатор образует с реагентами реакционноспособные промежуточные соединения, при этом энергия активации уменьшается. В результате увеличивается доля активных молекул и константа скорости.

Отрицательные катализаторы, называемые *ингибиторами*, затрудняют протекание реакции, замедляют ее.

#### **Общие закономерности катализа.**

1. Катализатор изменяет механизм реакции, но не меняет стехиометрическое уравнение реакции.

2. Малые количества положительного катализатора могут на много порядков увеличить скорость химической реакции. Это обусловлено значительным снижением энергии активации.

3. Катализатор в равной степени изменяет скорости прямой и обратной реакций, то есть изменяет скорость достижения равновесия, но не влияет на равновесие. Катализатор изменяет константу скорости и не влияет на константу равновесия реакции.

4. Скорость каталитической реакции может возрастать при введении в реакционную систему некоторых веществ — *активаторов*.

5. Катализаторы со временем могут терять свою активность. Явление, когда активность катализатора резко уменьшается при прибавлении некоторых веществ (каталитических ядов), называют *отравлением катализатора*.

Все каталитические процессы делятся на три группы:

1. *Гомогенный катализ.* При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе.

2. *Гетерогенный катализ.* При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах.

3. *Ферментативный катализ.* Ферменты — сложные белковые молекулы, катализирующие химические реакции в биологических системах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

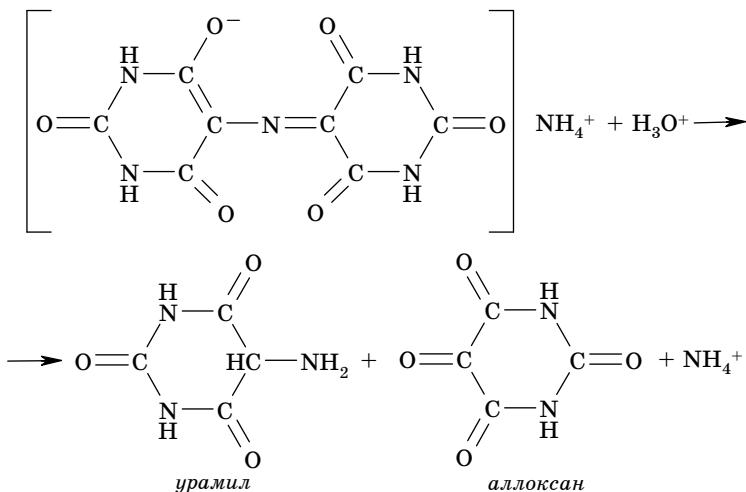
### Работа 1.

### ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ МУРЕКСИДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

**Цели работы:** определение константы скорости разложения мурексида в кислой среде при двух температурах. Расчет энергии активации.

#### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В кислой среде мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты) разлагается на урамил и аллоксан по уравнению:



Если концентрация ионов водорода  $c_{\text{H}^+}$  в кинетическом опыте значительно больше концентрации мурексида, то скорость этой реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка (6.7):

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c},$$

где  $c_0$ ,  $c$  — концентрация мурексида в начале реакции и через время  $\tau$  от начала реакции.



Реакция разложения мурексида в кислой среде сопровождается постепенным ослаблением фиолетовой окраски раствора. Поэтому для изучения кинетики реакции используется спектрофотометрический метод. Интенсивность окраски, то есть оптическая плотность реакционной смеси в данный момент времени прямо пропорциональна концентрации мурексида. Следовательно, константа скорости исследуемого процесса может быть рассчитана по уравнению:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{D_0}{D}, \quad (6.19)$$

где  $D_0$  и  $D$  — оптические плотности реакционной смеси при  $\tau = 0$  и в момент времени  $\tau$ .

**Приборы и реактивы:** фотоэлектроколориметр, термостат, термометр от  $0^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$  с ценой деления  $0,1^\circ$ , секундомер, две мерных пипетки вместимостью  $5\text{ см}^3$ , химический стакан вместимостью  $25\text{ см}^3$ , раствор мурексида ( $8,5 \cdot 10^{-3}$  моль/ $\text{дм}^3$ ), раствор  $\text{HCl}$  ( $0,1$  моль/ $\text{дм}^3$ ).

#### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Измерения оптической плотности реакционной смеси производят на фотоэлектроколориметре.

Светофильтр — зеленый ( $\lambda = 520\text{ нм}$ ). Длина кюветы  $l = 2\text{ см}$ .

Методику измерения оптической плотности см. в инструкции к прибору. Растворы мурексида и кислоты заданной концентрации помещают в термостат и выдерживают при температуре опыта в течение  $10\text{ мин}$ . Раствор мурексида разбавляют в два раза дистиллированной водой, наливают в кювету и измеряют оптическую плотность относительно дистиллированной воды —  $D_0$ . В стакан пипеткой отмеряют  $10\text{ см}^3$  термостатированного раствора мурексида и столько же кислоты. Реакционную смесь перемешивают и включают секундомер. Замеры оптической плотности  $D_\tau$  производят относительно дистиллированной воды через определенные промежутки времени ( $0,5\text{--}1\text{ мин}$ ).

Аналогичный эксперимент проводят при другой температуре, отличной от первой на  $10\text{--}15$  град.

### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

По результатам опыта необходимо:

1. Рассчитать значения константы скорости для каждого  $\tau$  по формуле (6.19). Результаты кинетических измерений и расчетов записать в таблицу 21.

Т а б л и ц а 21

Время $\tau$ , мин	Оптическая плотность $D_\tau$	$k$ , мин <sup>-1</sup>
Температура $T_1$		
Температура $T_2$		

2. Рассчитать средние значения константы  $k_{\text{ср}}$  для температур  $T_1$  и  $T_2$ .

3. Рассчитать энергию активации разложения мурексида в кислой среде.

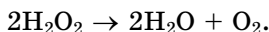
**Форма отчета.** Отчет должен содержать название работы, ее цель, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицу с экспериментальными данными и результатами расчета, вывод по проделанной работе.

### Работа 2. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

**Цели работы:** определение порядка реакции разложения пероксида водорода и константы скорости реакции.

#### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Пероксид водорода в водных растворах медленно разлагается:



Ускоряющее действие на разложение пероксида водорода оказывают катализаторы: ионы иода, железа, меди, коллоидная платина, соли палладия.

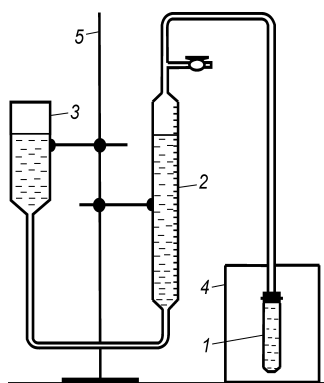


Рис. 38  
Установка для изучения  
кинетики разложения  
пероксида водорода

1 — пробирка; 2 — бюретка; 3 —  
уравнительная склянка; 4 — тер-  
мостат; 5 — штатив.

Для изучения кинетики в настоящей работе применяется газометрический способ. Количество разложившегося к данному моменту пероксида водорода определяют по объему выделившегося кислорода. Установка, с помощью которой может быть изучена скорость процесса, представлена на рисунке 38.

**Приборы и реактивы:** установка для изучения кинетики (рис. 38), две пипетки вместимостью  $1 \text{ см}^3$ , секундомер, раствор пероксида водорода ( $c = 0,2 \div 0,3 \text{ моль/дм}^3$ ), раствор  $\text{PdCl}_2$  ( $c = 0,06 \text{ моль/дм}^3$ ).

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Перед началом опыта в пробирку 1 помещают по  $1 \text{ см}^3$  растворов пероксида водорода и катализатора, выдержанных в термостате в течение 30 мин при данной температуре. Пробирку плотно закрывают пробкой с газоотводной трубкой, соединенной с бюреткой 2. Кран на газоотводной трубке оставляют открытым в течение 1 мин (для вытеснения воздуха). Перемещая уравнительный сосуд

вдоль штатива, устанавливают одинаковые уровни воды в бюретке и уравнительном сосуде. Включают секундомер и через каждые  $0,5\text{--}1,0$  мин измеряют объем выделившегося кислорода в кубическом сантиметре, устанавливая перед каждым измерением одинаковый уровень воды в бюретке и в уравнительном сосуде. Экспериментальные данные заносят в таблицу 22.

Т а б л и ц а 22

$\tau, \text{ мин}$	$V, \text{ см}^3$
$\tau_1$	$V_1$
$\tau_2$	$V_2$
...	...
$\tau_i$	$V_0$

$V_0$  — объем кислорода, выделившегося после полного разложения пероксида водорода.

### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для реакций различных порядков выражения для константы скорости  $k$  различны:

$$\text{если } n = 0 \quad k = \frac{1}{\tau}(c_0 - c), \quad \text{если } n = 2 \quad k = \frac{1}{\tau}\left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2}\right),$$

$$\text{если } n = 1 \quad k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}, \quad \text{если } n = 3 \quad k = \frac{1}{2\tau}\left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2}\right),$$

где  $c_0, c$  — концентрации реагирующего вещества в начальный момент времени и через время  $\tau$  от начала реакции.

В данной работе вместо концентрации пероксида водорода измеряется объем выделившегося кислорода. Как видно из уравнения реакции,

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = \text{const} \cdot (V_0 - V), \text{ а } c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = \text{const} \cdot V_0$$

Следовательно, справедливы соотношения:

$$\text{если } n = 0, \quad k'_0 = \frac{k}{\text{const}} = \frac{V}{\tau}, \quad (6.20)$$

$$\text{если } n = 1, \quad k'_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_0}{V_0 - V}, \quad (6.21)$$

$$\text{если } n = 2, \quad k'_2 = k \cdot \text{const} = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{V_0 - V} - \frac{1}{V_0} \right), \quad (6.22)$$

$$\text{если } n = 3, \quad k'_3 = k \cdot \text{const}^2 = \frac{1}{2\tau} \left( \frac{1}{(V_0 - V)^2} - \frac{1}{V_0^2} \right). \quad (6.23)$$

Следует иметь в виду, что только в случае, если реакция первого порядка, подставляя объемы кислорода в выражение для константы скорости, получаем константу скорости  $k$ . В других случаях получаем постоянную величину  $k'$ , не равную, а только пропорциональную константе скорости.

Из уравнений (6.20)–(6.23) следует, что:

$$\text{если } n = 0, \quad V = k' \cdot \tau, \quad (6.24)$$

$$\text{если } n = 1, \quad \ln(V_0 - V) = \ln V_0 - k' \cdot \tau, \quad (6.25)$$

$$\text{если } n = 2, \quad \frac{1}{(V_0 - V)} = \frac{1}{V_0} + k' \cdot \tau, \quad (6.26)$$

$$\text{если } n = 3, \quad \frac{1}{(V_0 - V)^2} = \frac{1}{V_0^2} + 2k' \cdot \tau. \quad (6.27)$$

### ВАРИАНТ I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ МЕТОДОМ ПОДСТАНОВКИ

Для определения порядка изучаемой реакции методом подстановки экспериментальные данные подставляют в уравнения (6.20)–(6.23) и рассчитывают  $k'_0$ ,  $k'_1$ ,  $k'_2$ ,  $k'_3$ . Константа скорости не зависит от концентрации реагирующих веществ, а в данной работе — от объема выделившегося кислорода. Следовательно, то уравнение, которое даст приблизительно одинаковые значения константы, укажет на порядок реакции.

Экспериментальные данные и результаты расчета следует представить в виде таблицы 23.

Т а б л и ц а 23

$N_0$	$\tau$ , мин	$V$ , см <sup>3</sup>	$k'_0$	$k_1$	$k'_2$	$k'_3$

Проанализировав результаты, определяют порядок реакции разложения пероксида водорода и рассчитывают константу, как среднее арифметическое:

$$k = \frac{k_1 + k_2 + \dots + k_n}{n}.$$

### ВАРИАНТ II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Зависимость концентрации реагирующих веществ, а в данной работе объема выделившегося кислорода (уравнения (6.24)–(6.27)), от времени может быть выражена графически в виде прямой линии в соответствующих координатах:

для $n = 0$	$V = (\tau)$
для $n = 1$	$\ln V = (\tau)$
для $n = 2$	$\frac{1}{V_0 - V} = f(\tau)$
для $n = 3$	$\frac{1}{(V_0 - V)^2} = f(\tau).$

Т а б л и ц а 24

$N_{\theta}$	$\tau$ , мин	$V$ , см <sup>3</sup>	$V_0 - V$ , см <sup>3</sup>	$\ln(V_0 - V)$	$\frac{1}{V_0 - V}$ , см <sup>-3</sup>	$\frac{1}{(V_0 - V)^2}$ , см <sup>-6</sup>

По экспериментальным данным строят графики в указанных координатах. Координаты, в которых зависимость окажется линейной, укажут на порядок реакции. Экспериментальные данные и результаты расчета следует представить в виде таблицы 24.

После установления порядка реакции определяют константу скорости графически как тангенс угла наклона кинетической прямой по отношению к оси абсцисс.

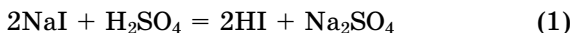
**Форма отчета.** Отчет должен содержать название работы, ее цель, описание хода работы, таблицу с результатами, расчет  $k_{\text{средн}}$  (для варианта 1), графики и определение константы скорости графически (для варианта 2), вывод по проделанной работе.

### Работа 3. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ИОДОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

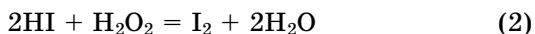
**Цель работы:** определение константы скорости реакции при двух различных температурах; расчет энергии активации.

#### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

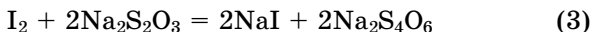
Реакция окисления иодоводородной кислоты является примером гомогенного катализа. Она ускоряется в присутствии нескольких капель раствора молибдата аммония. Иодоводородная кислота образуется при взаимодействии иодида натрия с серной кислотой:



В результате окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода выделяется иод:



Расход пероксида водорода, определяют по количеству выделившегося иода, который титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала:



Реакции (1) и (3) протекают практически мгновенно, поэтому скорость суммарного процесса определяется скоростью более медленной реакции (2).

Поскольку иодид натрия в процессе титрования иода тиосульфатом натрия регенерируется, концентрации NaI и HI практически постоянны и, следовательно, скорость реакции (2) определяется только концентрацией  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Процесс окисления HI пероксидом водорода идет по кинетическому уравнению первого порядка:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}, \quad (6.7)$$

где  $c_0$ ,  $c$  — концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  в начальный момент времени и через время  $\tau$  от начала реакции.

Экспериментально реакцию осуществляют следующим образом. К реакционной смеси ( $\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) при заданной температуре добавляют определенные объемы растворов пероксида водорода —  $V_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$  и тиосульфата натрия —  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , а затем раствор крахмала в качестве индикатора. Смесь тщательно перемешивают и отмечают момент появления синего окрашивания ( $\tau_1$ ). В этот момент весь тиосульфат прореагировал с иодом и количество оставшегося пероксида водорода

$$\frac{c_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1000} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}_2}^0}{1000} - \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2 \cdot 1000}.$$

Следовательно, уравнение (6.7) преобразуется:

$$k = \frac{1}{\tau_1} \ln \frac{c_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}_2}^0}{c_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - \frac{1}{2} c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}. \quad (6.28)$$

Добавляют новую порцию раствора тиосульфата натрия и снова отмечают момент появления синего окрашивания ( $\tau_2$ ). Проводят 5–6 таких опытов, по результатам каждого опыта рассчитывают  $k$ .

Аналогично проводят 5–6 опытов при другой температуре.

**Приборы и реактивы:** водяной термостат, термометр от 0°C до 50°C с ценой деления 0,1°, секундомер, две колбы вместимостью 200 см<sup>3</sup> и 50 см<sup>3</sup>, бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>, цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup>, две пипетки вместимостью 5 и 15 см<sup>3</sup>, растворы: NaI (0,03 моль/дм<sup>3</sup>); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*c* = 2 моль/дм<sup>3</sup>); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (*c* = 0,025 моль/дм<sup>3</sup>); Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*c* = 0,025 моль/дм<sup>3</sup>); катализатор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (*c* = 1 моль/дм<sup>3</sup>); раствор крахмала (0,5 мас. доли, %).

#### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup> помещают 100 см<sup>3</sup> раствора NaI и 5 см<sup>3</sup> раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Во вторую колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> наливают 10 см<sup>3</sup> раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (*V*<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>). Обе колбы помещают в термостат при заданной температуре.

Бюретку заполняют титрованным раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Через 10 мин, когда растворы примут заданную температуру, их сливают вместе, добавляют из бюретки 1 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия и 5 капель раствора крахмала. Содержимое колбы тщательно перемешивают, включают секундомер и отмечают время появления синего окрашивания (*τ*<sub>1</sub>). Быстро добавляют еще 1 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия, раствор перемешивают и снова отмечают время появления синего окрашивания (*τ*<sub>2</sub>). Не выключая секундомер, операцию добавления раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по 1 см<sup>3</sup> повторяют еще 4 раза.

В реакционную смесь вносят 5 капель раствора молибдата аммония для быстрого доведения реакции до конца. Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом из той же бюретки до обесцвечивания раствора. Общий объем израсходованного раствора тиосульфата натрия (*V*<sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub><sup>0</sup>) эквивалентен взятому объему раствора пероксида водорода для доведения реакции до конца. Рассчитывают концентрацию H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> по уравнению:

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^0}{2V_{\text{H}_2\text{O}_2}}. \quad (6.29)$$

Аналогично проводят 6 опытов при другой температуре, отличной от первой на 10–15°.



### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Результаты измерений заносят в таблицу 25.

Для каждого момента времени необходимо вычислить константу скорости реакции по уравнению (6.29), рассчитать  $k_{\text{средн}}$  для каждой из двух заданных температур и энергию активации по уравнению (6.17), указать размерность  $k$  и  $E_a$ .

Т а б л и ц а 25

№ опыта	Объем $\text{H}_2\text{O}_2$ на начало опыта ( $V_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$ ), см <sup>3</sup> *	Объем добавленного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ( $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ), см <sup>3</sup>	Время появления окраски $t_i$ , мин	$k$
Температура — $t_1$				
1				
...				
Температура — $t_2$				
1				
...				

\*Объем  $\text{H}_2\text{O}_2$  на начало опыта № 1 равен 10 см<sup>3</sup>. Объем  $\text{H}_2\text{O}_2$  на начало последующих опытов  $V_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$  рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = V_{\text{H}_2\text{O}_2} - \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{c_{\text{H}_2\text{O}_2}}. \quad (6.30)$$

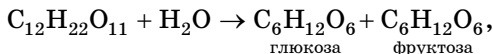
**Форма отчета.** Отчет должен содержать название работы, ее цель, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу с результатами, расчет  $k_{\text{средн}}$  при двух различных температурах и энергии активации, вывод по проделанной работе.

### Работа 4. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА САХАРОЗЫ

**Цели работы:** 1. Определение константы скорости реакции гидролиза сахарозы при двух различных температурах поляриметрическим методом. 2. Расчет энергии активации. 3. Графическое определение периода полупревращения.

### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Гидролиз сахарозы протекает по уравнению реакции



которая является псевдомолекулярной, то есть она бимолекулярная по своему механизму, но подчиняется кинетическому уравнению для реакции первого порядка, так как ее скорость зависит только от концентрации сахарозы (реакцию проводят в большом избытке воды, поэтому концентрацию воды можно считать величиной постоянной).

Константа скорости гидролиза может быть рассчитана по уравнению

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c_0 - c}, \quad (6.31)$$

где  $c_0$  — начальная концентрация сахарозы;  $c$  — концентрация сахарозы, прореагировавшей за время  $\tau$ ;  $(c_0 - c)$  — концентрация сахарозы в данный момент;  $\tau$  — время от начала реакции до момента измерения.

Скорость гидролиза сахарозы в нейтральной среде очень мала. Реакция ускоряется в присутствии сильных кислот.

Сахароза и продукты ее гидролиза имеют асимметрический атом углерода и являются оптически активными, способными вращать плоскость поляризации.

Угол вращения плоскости поляризации  $\alpha$  зависит от концентрации и толщины слоя раствора. При концентрациях  $c = 1 \text{ г/см}^3$ , толщине слоя раствора  $l = 10 \text{ см}$  и  $T = 293 \text{ К}$  водный раствор сахарозы вращает плоскость поляризации вправо ( $\alpha = 66,55^\circ$ ), глюкозы — также вправо ( $\alpha = 52,56^\circ$ ), а фруктозы — влево ( $\alpha = -91,90^\circ$ ). Угол вращения смеси представляет собой сумму углов вращения отдельных веществ, то есть является величиной аддитивной.

По мере протекания гидролиза сахарозы в растворе  $\alpha$  уменьшается до нуля и становится отрицательным, то есть правое вращение меняется на левое, поэтому данную реакцию называют инверсией (обращением).

Если обозначить угол вращения в начальный момент  $\alpha_0$ , угол вращения после окончания реакции  $\alpha_\infty$  и угол

вращения в данный момент  $\alpha_\tau$ , то разность  $\alpha_0 - \alpha_\infty$  пропорциональна начальной концентрации сахарозы, а разность  $\alpha_0 - \alpha_\tau$  пропорциональна количеству сахарозы, прореагировавшей за время  $\tau$ . Концентрация непрореагировавшей сахарозы в данный момент времени будет равна:  $(\alpha_0 - \alpha_\infty) - (\alpha_0 - \alpha_\tau) = \alpha_\tau - \alpha_\infty$ . Следовательно, константа скорости:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}. \quad (6.32)$$

Угол вращения измеряют на оптическом приборе поляриметре (чаще всего полутеневом). Устройство поляриметра и методику работы на нем см. в инструкции к прибору.

**Приборы и реактивы:** 1. Поляриметр полутеневой. 2. Водяная баня. 3. Электрическая плитка. 4. Термостат. 5. Три конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>. 6. Мерный цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>. 7. Термометр от 20°C до 100°C с ценой деления 0,1 град. 8. Фильтровальная бумага. 9. Раствор сахарозы (20% масс.). 10. Раствор HCl (4 моль/дм<sup>3</sup>).

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Поляриметрическую кювету заполняют дистиллированной водой и определяют угол вращения  $\alpha_{\text{п}}$ . Углы вращения исследуемого раствора получают вычитанием  $\alpha_{\text{п}}$  (инструментальной поправки) из полученных отсчетов.

**Определение  $\alpha_0$ .** Для этого поляриметрическую кювету освобождают от воды, несколько раз ополаскивают и заполняют отфильтрованным раствором сахарозы (раствор 1), выдержанным в термостате в течение 10 минут. При наполнении кюветы необходимо следить за тем, чтобы в нее не попал воздух. Заполненную кювету помещают в поляриметр и измеряют угол вращения  $\alpha'_0$ , а  $\alpha_0 = \alpha'_0/2$ , так как при определении  $\alpha_\tau$  раствор сахарозы разбавляется в два раза.

**Определение  $\alpha_\tau$ .** В сухую коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> наливают 50 см<sup>3</sup> раствора сахарозы. В другую такую же колбу помещают 50 см<sup>3</sup> раствора HCl. Обе колбы выдерживают в термостате в течение 10 мин при температуре опыта, после чего сливают вместе оба раство-

ра и перемешивают (раствор 2). Момент смешивания — время начала реакции — отмечают по часам с точностью до 1 мин. Этому времени соответствует  $\alpha_0$ .

Кювету, освобожденную от раствора сахарозы, промытую водой и раствором 2, заполняют раствором 2 и помещают в термостат. Через заданные интервалы времени (в начале реакции через 5–10 мин, в конце — через 15 мин) кювету вынимают из термостата, вытирают фильтровальной бумагой и измеряют угол вращения  $\alpha_t$ . Всего должно быть произведено 6–8 измерений.

**Определение  $\alpha_\infty$ .** Инверсия сахарозы при комнатной температуре даже в присутствии катализатора —  $H^+$  ионов заканчивается более чем за сутки. Поэтому оставшийся раствор 2 нагревают на водяной бане при  $60^\circ C$  в течение 30 мин, затем охлаждают и выдерживают в термостате в течение 10 мин. Этим раствором ополаскивают, а затем заполняют поляриметрическую кювету. Измеряют угол вращения  $\alpha_\infty$ , величина которого должна быть отрицательной.

Аналогичный эксперимент проводят затем при другой температуре, отличной от предыдущей на 10–15 град.

### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Результаты измерений и расчетов константы по уравнению (6.32) следует поместить в таблицу 26.

$$\alpha_0 = \dots \quad \alpha_\infty = \dots \quad \alpha_0 - \alpha_\infty = \dots$$

Т а б л и ц а 26

Время от начала реакции, $\tau$ , мин	$\alpha_t$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	$k$ , мин <sup>-1</sup>
Температура $T_1$				
...				
...				
...				
Температура $T_2$				
...				
...				
...				

Расхождения в значениях  $k$  не должны превышать  $\pm 10\%$ .

Далее необходимо:

1. Рассчитать среднее значение  $k_{\text{ср}}$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

2. Рассчитать энергию активации инверсии сахарозы по уравнению (6.17).

3. Построить графики в координатах  $\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = f(\tau)$  для температур  $T_1$  и  $T_2$ . Графически определить  $k$  по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс. Сравнить значения  $k$ , найденные графически, с расчетным  $k_{\text{ср}}$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

4. По графику найти период полупревращения  $\tau_{1/2}$ .

**Форма отчета.** Отчет должен содержать название работы, цель, краткие теоретические положения, таблицу с экспериментальными данными и результатами расчета, графики зависимости  $\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = f(\tau)$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , вывод по проделанной работе.

### ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что изучает химическая кинетика?
2. В чем заключается кинетический критерий реакционной способности химической системы?
3. Что называется скоростью химической реакции (средней и мгновенной)? Какова ее размерность?
4. Почему в уравнении скорости химической реакции стоит знак « $\pm$ »?
5. Что называют периодом полупревращения?
6. Что выражают кинетическая кривая и кинетическое уравнение химической реакции?
7. Пусть протекает некоторая реакция  $A \rightarrow B$ . Изобразите кинетические кривые для веществ  $A$  и  $B$ .
8. Как по кинетической кривой найти:
  - а) скорость реакции в данный момент времени;
  - б) период полупревращения для данной реакции?
9. Перечислите факторы, от которых зависит скорость химической реакции.
10. Запишите кинетические уравнения
  - а) для мономолекулярной реакции  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ ;
  - б) для многостадийной реакции  $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .
11. Что называют молекулярностью реакции? Порядком реакции? Какие значения могут принимать эти величины?

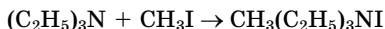
- В каких случаях молекулярность и порядок реакции совпадают?
12. Каков физический смысл константы скорости? Выведите размерность константы скорости реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков.
  13. Что нужно знать, чтобы рассчитать концентрацию реагента через 10 мин после начала реакции?
  14. Назовите известные вам методы определения порядка реакции.
  15. Как графически определить константу скорости реакции? Какие экспериментальные данные нужно для этого иметь?
  16. Какие экспериментальные данные нужно иметь, чтобы определить порядок реакции?
  17. Как зависит константа скорости от температуры?
  18. Запишите уравнение Аррениуса. Какую размерность имеет предэкспоненциальный множитель константы скорости в этом уравнении? Увеличится или уменьшится константа скорости при снижении энергии активации реакции?
  19. Перечислите известные вам виды катализа. В чем состоят особенности каталитических процессов?
  20. Как катализатор влияет на энергию активации данной реакции?
  21. Как графически можно определить энергию активации?
  22. С помощью какого уравнения можно рассчитать энергию активации? Что для этого нужно знать?
  23. Рассчитайте среднюю скорость некоторой реакции, если за 10 мин концентрация реагента уменьшилась от 0,05 моль/дм<sup>3</sup> до 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.
  24. Для некоторой реакции при повышении температуры константа скорости изменяется следующим образом (табл. 27):

Т а б л и ц а 27

$T, K$	645	714	769
$k, \text{моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	$5,41 \cdot 10^{-3}$	0,11	0,82

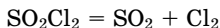
Найдите графическим и аналитическим методами энергию активации этой реакции.

25. Некоторая реакция при  $t = 25^\circ\text{C}$  завершается за 2 часа. Через какое время закончится эта реакция при  $t = 75^\circ\text{C}$ , если ее температурный коэффициент равен двум?
26. Реакция взаимодействия триэтиламина с метилиодидом в растворе четыреххлористого углерода



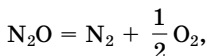
является реакцией второго порядка. При  $T = 293 \text{ К}$  константа скорости реакции равна  $2,48 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ . Начальные концентрации обоих реагентов равны  $0,224 \text{ моль/дм}^3$ . Определить:

- а) концентрацию триэтиламина через 5 часов после начала реакции;
  - б) время, в течение которого концентрация  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  уменьшится в 1,5 раза.
27. Для некоторой реакции первого порядка период полупревращения составляет 2 года. Сколько потребуется времени, чтобы концентрация исходного вещества уменьшилась в 10 раз?
28. При какой температуре период полупревращения равен 1 час, если энергия активации реакции равна  $100 \text{ кДж/моль}$ , а предэкспоненциальный множитель константы скорости равен  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ ?
29. Реакция разложения  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ :



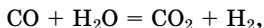
является реакцией первого порядка. При  $552 \text{ К}$  константа скорости реакции равна  $0,609 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ , а при  $593 \text{ К}$  —  $13,20 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ . Рассчитайте период полупревращения для этой реакции при  $688 \text{ К}$ .

30. Для реакции первого порядка:



протекающей при температуре  $1085 \text{ К}$ , энергия активации равна  $256,75 \text{ кДж/моль}$ , предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции равен  $1,33 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Определите время, в течение которого концентрация  $\text{N}_2\text{O}$  изменится от  $0,21 \text{ моль/дм}^3$  до  $0,07 \text{ моль/дм}^3$ .

31. Для реакции, протекающей по уравнению:

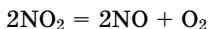


при  $288 \text{ К}$  константа скорости равна  $0,31 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ . Энергия активации равна  $97,96 \text{ кДж/моль}$ . Чему будет равна константа скорости этой реакции при температуре  $313 \text{ К}$ ?

32. При одинаковой концентрации реагирующих веществ скорость некоторой реакции, протекающей при  $35^\circ\text{C}$ , в два раза выше, чем при  $25^\circ\text{C}$ . Вычислите энергию активации этой реакции.
33. Для реакции первого порядка  $\text{A} \rightarrow \text{C}$  период полупревращения при  $450 \text{ К}$  равен 40 мин. Предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции равен  $5,4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ .

Определите, чему равна величина энергии активации данной реакции.

34. Энергия активации реакции второго порядка, протекающей при температуре 627 К,



равна 111,2 кДж/моль. Предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции равен  $3,36 \cdot 10^9 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Начальная концентрация  $\text{NO}_2$  равна 0,09 моль/дм<sup>3</sup>. Определите период полупревращения для этой реакции.

35. Константа скорости омыления уксусноэтилового эфира гидроксидом натрия при 282,6 К равна 2,37 дм<sup>3</sup>/(моль·мин), а при 287,6 К — 3,20 дм<sup>3</sup>/(моль·мин). При какой температуре константа скорости будет равна 4,00 дм<sup>3</sup>/(моль·мин)?
36. Энергия активации разложения ацетальдегида равна 198 кДж/моль. В присутствии молекулярного иода она принимает значение 134 кДж/моль, при этом конечными продуктами реакции в обоих случаях являются  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ . Ингибитором или катализатором является молекулярный иод? Как повлияет молекулярный иод на константу скорости и константу равновесия реакции?





## ГЛАВА СЕДЬМАЯ

# РЕФРАКЦИЯ

---

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

---

Изменения, происходящие в молекулах, атомах и ионах под влиянием электрического поля, называются *поляризацией*.

При наложении внешнего электрического поля полярные молекулы ориентируются вдоль поля — происходит *ориентационная поляризация*  $P_0$ . В случае неполярных молекул ориентационная поляризация равна нулю.

Поляризация неполярных молекул складывается из *атомной поляризации*  $P_A$  и *электронной поляризации*  $P_Э$ . Атомная поляризация — это смещение ядер атомов относительно друг друга, в результате чего образуется диполь с индуцированным дипольным моментом. Электронная поляризация — это смещение центра тяжести электронного облака по отношению к ядру атома или к центру тяжести положительных зарядов, если имеется группа атомов.

Сумма атомной и электронной поляризации называется *деформационной поляризацией*  $P_D$ :

$$P_D = P_A + P_Э. \quad (7.1)$$

Деформационная поляризация не зависит от агрегатного состояния вещества и температуры.

Полярные молекулы, помещенные в электрическое поле, испытывают наряду с деформационной ориентационную поляризацию, которая зависит от температуры и агрегатного состояния вещества.

До сих пор мы исходили из того, что на молекулу действует постоянное электрическое поле. Однако молекулы поляризуются и в переменном электромагнитном поле, причем поляризация зависит от частоты изменения поля.

При частоте электромагнитных колебаний порядка  $10^8$  Гц полярные молекулы успевают изменять свою ориентацию вдоль поля при перемене знака заряда. При дальнейшем увеличении частоты колебаний полярные молекулы не успевают следовать за переменной направления поля из-за своей инерционности. При некоторой критической частоте ( $\sim 10^{10}$  Гц) ориентационная поляризация прекращается.

При дальнейшем повышении частоты постепенно исчезает и атомная поляризация ввиду инерционности смещения атомов в молекуле, и при частоте выше  $10^{15}$  Гц имеет место только электронная поляризация. Если вспомнить, что электромагнитное поле световой волны (длина волны 4000–7500 Å) имеет частоту порядка  $10^{15}$  Гц, то станет очевидным, что колебания этого поля будут вызывать только смещение электронов.

Электронная поляризация 1 моля вещества называется молекулярной (или молярной) рефракцией  $R$ .

Молекулярная рефракция характеризует способность электронов, содержащихся в 1 моля вещества, к смещению под действием электромагнитного поля. В СИ молекулярная рефракция выражается в  $[м^3/кмоль]$ .

Согласно уравнению Лоренца–Лоренца:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (7.2)$$

где  $R$  — молекулярная рефракция;  $n$  — показатель преломления вещества, характеризующий изменение скорости света при прохождении его из одной среды в другую;  $M$  — молекулярная масса вещества;  $\rho$  — его плотность.

Рефракция 1 г вещества называется удельной рефракцией и рассчитывается по формуле:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (7.3)$$

В СИ удельная рефракция выражается в  $[m^3/kg]$ . Удельная рефракция характеризует способность электронов, содержащихся в 1 г вещества, к смещению под действием электромагнитного поля.

Рефракция обладает свойством аддитивности.

Если имеется раствор двух веществ, молекулы которых не взаимодействуют химически между собой, то удельная рефракция раствора равна сумме удельных рефракций компонентов, умноженных на их массовые доли.

$$r_{1,2} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot (1 - \omega_1), \quad (7.4)$$

где  $r_{1,2}$  — удельная рефракция раствора;  $r_1, r_2$  — удельные рефракции компонентов;  $\omega_1$  — массовая доля первого компонента.

Если известны удельные рефракции обоих компонентов, то определив экспериментально удельную рефракцию раствора, можно установить его состав.

Если имеется водный раствор какой-либо соли, то пользуясь правилом аддитивности, можно определить удельную рефракцию растворенной соли, не прибегая к измерению ее показателя преломления. Для этого следует определить экспериментально значения показателей преломления и плотности раствора и растворителя.

Правилу аддитивности подчиняется также молекулярная рефракция.

Молекулярная рефракция неорганических веществ, диссоциирующих в растворе, равна сумме рефракций ионов.

Аддитивность молекулярной рефракции позволяет рассматривать рефракции органических соединений как сумму атомных рефракций отдельных атомов и определенных атомных группировок, с учетом типа связи (простая, двойная, тройная, циклическая и т. д.):

$$R = \sum R_{\text{ат}} + \sum R_{\text{св}}. \quad (7.5)$$

Это имеет большое значение в органической химии, так как позволяет решать вопросы строения органических соединений.

Приведем значения некоторых атомных рефракций и рефракций связей (табл. 28).

Т а б л и ц а 28

## Рефракции некоторых атомов и связей

Атом или связь	$R$ , см <sup>3</sup> /моль
Водород	1,100
Углерод	2,418
Кислород гидроксильный	1,525
Кислород эфирный	1,643
Кислород карбонильный	2,211
Хлор	5,967
Сера в HS·R	7,69
Двойная связь	1,733
Тройная связь	2,398

Приведем пример использования этих данных для выяснения строения молекулы.

Вещество  $C_3H_6O$  имеет плотность  $\rho = 0,8005$  г/см<sup>3</sup> и показатель преломления  $n = 1,3641$ .

Молярная масса  $M = 58$  г/моль.

Молекулярная рефракция

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1,3641^2 - 1}{1,3641^2 + 2} \cdot \frac{58}{0,8005} = 16,05 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}.$$

Для того чтобы определить строение молекулы, следует написать возможные структурные формулы веществ с эмпирической формулой  $C_3H_6O$ :

1.  $CH_2=CH-CH_2OH$  — пропиленовый спирт.

2.  $CH_3CO-CH_3$  — ацетон.

По таблице находим:

1. Для пропиленового спирта

$$\begin{aligned} R &= 3R_C + 6R_H + R_{O(\text{гидроксил})} + R_{C=C} = \\ &= 3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,100 + 1,525 + 1,733 = \\ &= 17,112 \text{ см}^3/\text{моль}. \end{aligned}$$

2. Для ацетона

$$\begin{aligned} R &= 3R_C + 6R_H + R_{O(\text{карбонил})} = 3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,100 + \\ &+ 2,211 = 16,065 \text{ см}^3/\text{моль}. \end{aligned}$$

Таким образом, молекулярная рефракция этого соединения, найденная по экспериментальным данным, совпадает с рефракцией ацетона, рассчитанного исходя из атомных рефракций.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод исследования, основанный на определении рефракции веществ, называется *рефрактометрией*.

### *Работа 1.*

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВА

**Цели работы:** 1. Ознакомление с рефрактометрическим методом анализа. 2. Определение структурной формулы вещества.

**Приборы и реактивы:** рефрактометр, аналитические весы, капельные пипетки — 2 шт., пикнометр на 5 см<sup>3</sup>, фильтровальная бумага, термометр, спирт или ацетон, дистиллированная вода, исследуемое вещество в бюксе.

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Экспериментальное определение молекулярной рефракции вещества состоит в определении его плотности и показателя преломления с последующим расчетом по уравнению Лоренца–Лоренца.

**Измерение плотности.** Плотность вещества определяют с помощью пикнометра (рис. 39), который взвешивают сухим и закрытым пробкой на аналитических весах. После взвешивания пикнометр заполняют исследуемым веществом точно до метки (по нижнему краю мениска), закрывают пробкой, вытирают снаружи фильтровальной бумагой и взвешивают.

Выливают содержимое пикнометра в бюкс и тщательно промывают его ацетоном или спиртом, после чего промывают два раза дистиллированной водой и заполняют ею до метки, тщательно протирают фильтровальной бумагой и взвешивают.

Взвешивание пикнометра с дистиллированной водой необходимо для калибров-

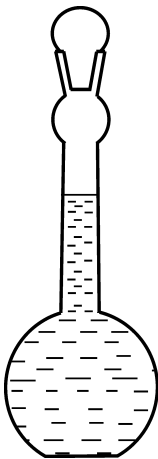


Рис. 39  
Пикнометр

Т а б л и ц а 29

## Плотность воды при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$
16	0,9990	21	0,9980
17	0,9988	22	0,9978
18	0,9986	23	0,9976
19	0,9984	24	0,9974
20	0,9982	25	0,9972

ки пикнометра, т. е. для определения его точного объема. Для того чтобы вычислить точный объем пикнометра, необходимо знать плотность воды при той температуре, какова температура воды, которой заполняют пикнометр.

Значения плотности воды при различных температурах приведены в таблице 29.

Объем пикнометра вычисляют по формуле:

$$V_{\text{пик}} = \frac{m_{\text{п.в}} - m_{\text{п.п}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где  $m_{\text{п.п.}}$  — масса пустого пикнометра, г;  $m_{\text{п.в.}}$  — масса пикнометра с водой, г;  $\rho$  — плотность воды при температуре воды, г/см<sup>3</sup>.

Плотность исследуемого вещества вычисляется по формуле:

$$\rho_{\text{иссл.в-ва}} = \frac{m_{\text{п.иссл.в-ва}} - m_{\text{п.п.}}}{V_{\text{пик}}},$$

где  $m_{\text{п.иссл.в-ва.}}$  — масса пикнометра с исследуемым веществом г;  $m_{\text{п.п.}}$  — масса пустого пикнометра, г;  $V_{\text{пик}}$  — объем пикнометра, см<sup>3</sup>.

Объем пикнометра и плотность исследуемого вещества определяют не менее трех раз, вычисляют среднее арифметическое значение плотности с точностью до четвертого знака после запятой.

**Измерение показателя преломления.** Показатель преломления исследуемого вещества определяют с помощью рефрактометра, который предварительно настраивают по воде, показатель преломления которой при  $t = 20^\circ\text{C}$  равен:

$$n_D^{20} = 1,3330.$$

Т а б л и ц а 30

№ п/п	$m_{п.п.}$	$m_{п.в.}$	$m_{п.иссл.в-ва}$	$\rho_{иссл.в-ва},$ г/см <sup>3</sup>	$n_{иссл.в-ва}$	$M,$ г/моль	$R,$ см <sup>3</sup> /моль
1							
2							
3							
Среднее значение							

Значение показателя преломления определяют не менее трех раз, вычисляют среднее арифметическое значение с точностью до четвертого знака после запятой.

Зная плотность исследуемого вещества, показатель преломления и молекулярную массу, вычисляют молекулярную рефракцию по уравнению Лоренца–Лоренца.

Результаты измерений вносят в таблицу 30.

#### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. Написать предполагаемую структурную формулу исследуемого вещества, зная его молекулярную массу, качественный состав и молекулярную рефракцию, определенную в результате эксперимента.

2. Рассчитать молекулярную рефракцию исследуемого вещества по правилу аддитивности, пользуясь табличными данными атомных и связевых рефракций (см. табл. 28).

3. Сравнить значения молекулярных рефракций, вычисленных в результате эксперимента и рассчитанных по предполагаемой структурной формуле.

4. Сделать вывод о правильности предполагаемой структурной формулы исследуемого вещества.

**Отчет должен содержать:** краткий конспект теоретических положений, краткую методику проведения эксперимента, заполненную таблицу, расчет молекулярной рефракции по предполагаемой структурной формуле исследуемого вещества, вывод по выполненной лабораторной работе.

*Работа 2.*  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА  
БИНАРНОГО РАСТВОРА  
РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**Цели работы:** ознакомление с методом рефрактометрии и определение состава бинарного вещества.

**Приборы и реактивы:** рефрактометр, аналитические весы, пикнометр на 5 см<sup>3</sup>, капельные пипетки — 2 шт., фильтровальная бумага, термометр, спирт или ацетон, дистиллированная вода, исследуемый бинарный раствор.

**ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ**

Для того чтобы определить состав бинарного раствора, необходимо знать удельную рефракцию раствора и удельные рефракции составляющих раствор компонентов. Удельные рефракции компонентов вычисляют, пользуясь табличными значениями показателей преломления и плотностей компонентов раствора.

**Измерение плотности.** Плотность раствора определяют весовым методом.

Пикнометр (см. рис. 39) взвешивают сухим и закрытым пробкой на аналитических весах. Заполняют пикнометр раствором до метки (по нижнему краю мениска). Вытирают пикнометр снаружи фильтровальной бумагой, закрывают пробкой и взвешивают на аналитических весах.

Выливают содержимое пикнометра в бюкс, тщательно промывают его ацетоном или спиртом. Чистый пикнометр ополаскивают дистиллированной водой и заполняют дистиллированной водой до метки, тщательно протирают снаружи фильтровальной бумагой, закрывают пробкой и взвешивают на аналитических весах.

По дистиллированной воде известной плотности при температуре эксперимента производят калибровку пикнометра, т. е. определяют его точный объем. Значения плотности воды при различных температурах приведены в таблице 29.

Объем пикнометра вычисляют по формуле:

$$V_{\text{пик}} = \frac{m_{\text{п.в}} - m_{\text{п.п}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}},$$



[illegible]

Результаты эксперимента и расчета вносят в таблицу 31.

**Отчет должен содержать:** краткий конспект теоретических положений, краткую методику проведения эксперимента, заполненную таблицу, расчет состава бинарного раствора, вывод по выполненной лабораторной работе.

### ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что называется поляризацией? Какие виды поляризации вы знаете?
2. Что называется рефракцией?
3. Какая рефракция называется удельной? Как ее рассчитывают?
4. Как экспериментально определить плотность вещества?
5. В чем заключается свойство аддитивности удельной рефракции? Для чего его используют?
6. Что называется молекулярной рефракцией? Как ее определяют?
7. В чем состоит аддитивность молекулярной рефракции? Для решения каких задач используют аддитивность молекулярной рефракции?
8. Эмпирическая формула вещества  $C_4H_9Br$ . Показатель преломления  $n = 1,5134$ . Плотность  $\rho = 1,3901$  г/см<sup>3</sup>. Какова структурная формула вещества?
9. Удельная рефракция раствора, состоящего из бензола и нитробензола,  $r = 0,2910$  см<sup>3</sup>/г. Плотность бензола  $\rho_{C_6H_6} = 0,8790$  г/см<sup>3</sup>, показатель преломления  $n_{C_6H_6} = 1,5011$ . Плотность нитробензола  $\rho_{C_6H_5NO_2} = 1,2033$  г/см<sup>3</sup>, показатель преломления  $n_{C_6H_5NO_2} = 1,5524$ . Определите состав этого раствора.



## ГЛАВА ВОСЬМАЯ

# СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

---

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

---

### СУЩНОСТЬ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

*Спектрофотометрия* — метод исследования и анализа, основанный на измерении спектров поглощения в оптической области электромагнитного излучения.

Спектрофотометрия широко применяется для исследования органических и неорганических веществ, для качественного и количественного определения различных веществ, для контроля технологических процессов и окружающей среды.

По типам изучаемых систем спектрофотометрию обычно делят на атомную и молекулярную. Спектры веществ обуславливаются энергетическим состоянием их молекул или атомов. В свою очередь, энергетическое состояние определяется свойствами электронных оболочек атомов и молекул, колебаниями атомных ядер в молекулах и вращением молекул. Различают спектроскопию в инфракрасной (ИК), видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях спектра.

Съемка молекулярных спектров основывается на следующем законе: молекула поглощает электромагнитное излучение только таких длин волн, какие она может излучать. При пропускании пучка лучей, имеющего сплошной спектр, сквозь слой определяемого вещества последнее поглощает лучи определенных длин волн. По спектральному составу света, поглощаемого молекулами данного вещества, можно судить о природе этих молекул. На этом основаны качественная и структурная спек-

троскопия. Применение спектроскопии в УФ и видимой областях спектра основано на поглощении электромагнитного излучения соединениями, содержащими *хромофорные* ( $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C=O$  и др.) и *ауксохромные* ( $ONH_3$ ,  $OH$ ,  $NH_2$  и др.) группы.

Количественный спектральный анализ основан на том, что количество поглощаемой энергии зависит от числа молекул, принимающих участие в этих процессах. Основным законом, на котором основан количественный спектрофотометрический анализ, является закон Ламберта–Бера–Бугера:

$$I = I_0 e^{-k_\lambda d c}, \quad (8.1)$$

где  $I$  — интенсивность лучистой энергии, прошедшей через слой исследуемого вещества;  $d$  — толщина поглощающего слоя вещества;  $c$  — концентрация вещества в растворе;  $k_\lambda$  — коэффициент поглощения;  $I_0$  — интенсивность лучистой энергии, падающей на исследуемое вещество.

Часто при исследовании растворов за  $I_0$  принимают интенсивность света, прошедшего через слой чистого растворителя, а за  $I$  — интенсивность света, прошедшего через раствор.

Этот закон объединяет два более простых закона — закон Ламберта

$$I = I_0 e^{-k_\lambda d} \text{ при } c = \text{const} \quad (8.2)$$

и закон Бера

$$I = I_0 e^{-k_\lambda c} \text{ при } d = \text{const}. \quad (8.3)$$

Закон Ламберта справедлив при любой толщине слоя, если свет является монохроматичным, т. е. характеризуется только одной определенной частотой колебаний. Несоблюдение условия монохроматичности света приводит к нарушению этого закона, так как коэффициент поглощения зависит от длины волны.

Область применения закона Бера является значительно более узкой, так как он предполагает независимость коэффициента поглощения от концентрации. Однако в растворах небольших концентраций коэффициент поглощения

изменяется с ростом концентрации, так как при этом изменяется состояние вещества в растворе (вследствие ассоциации, диссоциации, полимеризации и т. д.).

Отношение

$$\frac{I}{I_0} = T \quad (8.4)$$

называется *пропусканием*, изменяется от 0 до 1 (или от 0 до 100%).

Чаще пользуются величиной оптической плотности  $D$ :

$$D = \ln \frac{1}{T} = \ln \frac{I_0}{I} = k_{\lambda} dc. \quad (8.5)$$

Величина оптической плотности может принимать любые значения — от 0 до бесконечности. Однако при количественных измерениях точные результаты получаются при величине оптической плотности от 0,2 до 0,8.

Если поглощение излучения раствором подчиняется закону Ламберта–Бера–Бугера, то зависимость оптической плотности раствора от его концентрации прямолинейна, при отклонении от этого закона прямолинейная зависимость

$$D = f(c)$$

нарушается.

Спектр поглощения любого вещества представляет собой график, где на оси абсцисс отложены длины волн, а на оси ординат — оптические плотности  $D$  или пропускание  $T$ .

Для спектрофотометрического метода анализа используются различные приборы. Они состоят из:

- источника световой энергии, дающего сплошной спектр (для ультрафиолетовой области — водородная лампа, для видимой области — лампа накаливания);
- монохроматора, разлагающего сплошной спектр и выделяющего из него свет определенной длины волны (дифракционные решетки, окрашенные светофильтры с узкой областью пропускания);
- кювет, в которых помещается исследуемое вещество;
- приемника лучистой энергии (фотографические пластинки, фотоэлементы и др.).

---

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

---

### *Работа 1.*

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНИМОСТИ ЗАКОНА ЛАМБЕРТА–БЕРА–БУГЕРА

**Цель работы:** освоение методики спектрофотометрических исследований.

Работа выполняется на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре в видимой области спектра. Методика измерений описана в инструкции, прилагаемой к прибору.

### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Из закона Ламберта–Бера–Бугера следует:

$$k_{\lambda} = \frac{D}{dc}. \quad (8.6)$$

При тех условиях, пока этот закон применим к исследуемым растворам,

$$k_{\lambda} = \text{const.}$$

Однако с увеличением концентрации растворов в них усиливаются межчастичные взаимодействия, которые приводят к изменению числа и состояния частиц, поглощающих свет. При этом наступают отклонения от закона Ламберта–Бера–Бугера, т. е.

$$k_{\lambda} \neq \text{const.}$$

Для определения области применимости закона Ламберта–Бера–Бугера необходимо изучить зависимость коэффициента поглощения от концентрации исследуемого вещества в растворе.

**Приборы и реактивы:** спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, набор кювет, мерные колбы емкостью 50 см<sup>3</sup>, мерный цилиндр 25 см<sup>3</sup>, пипетки емкостью 5 см<sup>3</sup>, перманганат калия, дистиллированная вода.

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

**Приготовление растворов.** Готовят водный раствор  $\text{KMnO}_4$ ,  $c = 0,002$  моль/дм<sup>3</sup>. Путем последовательного разбавления дистиллированной водой в мерных колбах готовят серию растворов  $c = 1 \cdot 10^{-3}$ ;  $8 \cdot 10^{-4}$ ;  $5 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,25 \cdot 10^{-4}$ ;  $0,6 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Снятие спектра поглощения.** Для двух указанных преподавателем растворов снимают спектры поглощения, причем в интервале от 400 до 500 и от 600 до 700 мкм, измерение оптической плотности производят через каждые 20 мкм, а в интервале 500–600 мкм через 10 мкм. По полученным данным строят спектр поглощения водного раствора  $\text{KMnO}_4$  в координатах  $D-\lambda$ .

Следует отметить, что при снятии спектра поглощения раствора любого вещества его концентрация и толщина поглощающего слоя должны выбираться таким образом, чтобы оптическая плотность находилась в пределах 0,2–0,8 — при этом относительная ошибка определения будет минимальной.

**Определение коэффициента поглощения.** Для достижения большей точности все измерения оптических плотностей растворов следует производить при длине волны  $\lambda_{\text{max}}$ , соответствующей максимальному поглощению света исследуемым раствором.

При этой длине волны измеряют оптическую плотность всех приготовленных растворов и вычисляют для них  $k_\lambda$ .

Полученные результаты заносят в таблицу 32.

**Отчет должен содержать** краткое изложение теоретических основ метода, таблицу экспериментальных значений оптической плотности при разных  $\lambda$  для двух исследуемых растворов, графическое изображение спектра в координатах  $D-\lambda$  изученных растворов, график зависимости  $D = f(c)$ , график  $k_{\lambda_{\text{max}}} = f(c)$ , вывод о применимости закона Ламберта–Бера–Бугера.

Т а б л и ц а 32

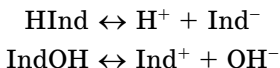
	Раствор					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Концентрация раствора, моль/дм <sup>3</sup>						
Оптическая плотность $D$						
$k_\lambda$						

*Работа 2.*  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ  
КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ИНДИКАТОРА**

**Цель работы:** применение метода спектрофотометрии для определения константы диссоциации индикатора.

**КРАТКИЕ  
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

*Кислотно-основными индикаторами* называются вещества, которые изменяют свою окраску в зависимости от pH раствора. Кислотно-основными индикаторами обычно являются органические красители, проявляющие или слабокислотные свойства (HInd) или слабощелочные (IndOH):



Из этих уравнений видно, что равновесие диссоциации зависит от pH раствора.

Индикаторы бывают двухцветными и одноцветными. У двухцветных индикаторов недиссоциированные молекулы (HInd или IndOH) и органические ионы (Ind<sup>+</sup> или Ind<sup>-</sup>) обладают разными окрасками. Примером двухцветных индикаторов является метилоранж, имеющий красную окраску в кислой среде, где он находится в виде HInd и желтую — в щелочной среде, когда он присутствует в форме Ind<sup>-</sup>.

У одноцветных индикаторов окраской обладают или недиссоциированные молекулы или органические ионы. Примером одноцветных индикаторов может служить фенолфталеин, бесцветный в кислой среде и обладающий красной окраской в щелочной среде.

Настоящая работа посвящена определению константы диссоциации фенолфталеина, у которого окраской обладает анион Ind<sup>-</sup>.

Рассмотрим константу диссоциации индикатора  $K_{\text{a,инд}}$ , выраженную через активности. Если индикатор является слабой кислотой, то

$$K_{\text{a,инд}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Ind}^-}}{a_{\text{HInd}}}, \quad (8.7)$$



где  $a_{\text{Ind}^-}$ ,  $a_{\text{HInd}}$  — активности анионов и недиссоциированных молекул,

$$K_{a,\text{инд}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot [\text{Ind}^-] \cdot f_{\text{Ind}^-}}{[\text{HInd}] \cdot f_{\text{HInd}}},$$

где  $[\text{Ind}^-]$ ,  $[\text{HInd}]$  — концентрация анионов и недиссоциированных молекул;  $f_{\text{Ind}^-}$ ,  $f_{\text{HInd}}$  — соответствующие коэффициенты активности.

Для разбавленных растворов коэффициент активности недиссоциированных молекул можно принять равным единице, а  $a_{\text{H}^+} \approx [\text{H}^+]$ . Тогда

$$K_{a,\text{инд}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \cdot f_{\text{Ind}^-} = K_{\text{инд}} \cdot f_{\text{Ind}^-}, \quad (8.8)$$

где  $K_{\text{инд}}$  — константа диссоциации индикатора, выраженная через концентрации.

Из уравнения (8.8) следует, что

$$[\text{H}^+] = K_{\text{инд}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}. \quad (8.9)$$

Это уравнение показывает, что соотношение между концентрациями недиссоциированной и диссоциированной частей индикатора, а значит, окраска раствора, определяется активностью ионов водорода.

После логарифмирования (8.9) получим

$$\lg[\text{H}^+] = \lg K_{\text{инд}} + \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{инд}} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}. \quad (8.10)$$

Обозначим степень диссоциации индикатора при данном pH через  $\alpha$ .

Тогда  $[\text{Ind}^-] = c \cdot \alpha$ , а  $[\text{HInd}] = (1 - \alpha) \cdot c$ , где  $c$  — общая начальная концентрация индикатора.

Тогда уравнение (8.10) примет вид

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{инд}} - \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha}. \quad (8.11)$$

Таким образом, определение  $K_{\text{инд}}$  сводится к нахождению степени диссоциации индикатора в растворе с из-

вестным рН, где индикатор обладает характерной окраской. Для этого можно применить спектрофотометрический метод.

Предположим, что имеется серия буферных растворов с возрастающими значениями рН. Добавим в эти растворы одинаковые количества индикатора. Отношение

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (8.12)$$

определяется рН раствора.

Поскольку у фенолфталеина окраской обладает анион  $\text{Ind}^-$ , оптическая плотность  $D_i$  каждого раствора будет пропорциональна концентрации аниона  $\text{Ind}^-$ .

Так как концентрация индикатора очень мала ( $\sim 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>), здесь применим закон Ламберта–Бера–Бугера, поэтому

$$D_i = k_\lambda \cdot d \cdot [\text{Ind}^-]. \quad (8.13)$$

Равновесие реакции диссоциации ( $\text{HInd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ ) с возрастанием рН смещается вправо, и при некотором значении рН происходит полная диссоциация индикатора. Для раствора с таким рН концентрация  $\text{Ind}^-$  будет равна исходной концентрации  $[\text{HInd}]_{\text{исход}}$  индикатора, а оптическая плотность будет предельной.

$$D_{\text{пред}} = k_\lambda \cdot d \cdot [\text{Ind}^-]_{\text{пред}} = k_\lambda \cdot d \cdot [\text{Ind}^-]_{\text{исход}} \quad (8.14)$$

Так как степень диссоциации  $\alpha$  индикатора есть доля продиссоциировавших молекул индикатора при данном рН раствора от общего исходного числа, то получаем

$$\alpha_i = \frac{[\text{Ind}^-]_i}{[\text{HInd}]_{\text{исх}}} = \frac{D_i / k_\lambda d}{D_{\text{пред}} / k_\lambda d} = \frac{D_i}{D_{\text{пред}}}. \quad (8.15)$$

Таким образом, для каждого раствора может быть подсчитана степень диссоциации индикатора, а затем по уравнению (8.11) константа диссоциации.

**Приборы и реактивы:** спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, набор кювет, 12 стаканов емкостью 50 см<sup>3</sup>, бюретки на 5 см<sup>3</sup>, 2 пипетки на 20 см<sup>3</sup>, буферные растворы с рН от 8,0 до 10,0 с интервалом 0,2 рН, фенолфталеин, раствор КОН  $c = 0,01$  и  $0,001$  моль/дм<sup>3</sup>.



4. По уравнению (8.15) рассчитывают степень диссоциации индикатора в растворах с различными значениями pH.

По формуле (8.11) вычисляют константу диссоциации индикатора.

Экспериментальные данные вносят в таблицы 33, 34.

**Отчет должен содержать:** краткое изложение теоретических основ работы, таблицу 1, график в координатах  $D_i$ –pH раствора, значение  $D_{\text{пред}}$ , таблицу 2, расчет степени диссоциации и константы диссоциации индикатора, вывод о проделанной работе.

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В чем состоит закон Ламберта–Бера–Бугера? Синтезом каких двух законов он является?
2. Что называется коэффициентом поглощения?
3. Какая величина называется оптической плотностью?
4. Что представляет собой спектр поглощения вещества?
5. Из каких основных частей состоит спектральный прибор?
6. На каком принципе основано измерение оптических плотностей жидких веществ?
7. Как экспериментально определяют коэффициенты поглощения?
8. Как определяется область применимости закона Ламберта–Бера–Бугера?
9. Что представляют собой кислотно-основные индикаторы?
10. На каких принципах основано спектрофотометрическое определение константы диссоциации кислотно-основного индикатора?



## ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

---

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

---

### КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

#### ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Состав многих соединений объясняется с позиций теории валентности, например:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$  и т. д. Такие соединения можно назвать *простыми* или *соединениями низшего порядка*. Однако образование других соединений, а их большинство, невозможно понять исходя из представлений о валентности. Они как бы составлены из двух или нескольких простых соединений. Они называются *соединениями высшего порядка*, или *комплексными, координационными соединениями*. Например:  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ ,  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ,  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . Приведенные формулы характеризуют эмпирический состав соединений, но ничего не говорят об их строении. В 1893 г. швейцарский химик А. Вернер предложил теорию строения координационных соединений. Эта теория получила название *координационной теории*.

#### ПОЛОЖЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ ТЕОРИИ

1. Центром любого координационного соединения является *центральный атом* или *комплексообразователь*. Обычно в качестве центрального атома выступают положительные ионы металлов, чаще всего переходных металлов.

2. Частицы, непосредственно связанные с центральным атомом, называются *лигандами*. Лигандами могут быть анионы или нейтральные молекулы.

3. Центральным атом может образовать с лигандами определенное число химических связей. Оно называется *координационным числом* (к. ч.). Чаще всего встречаются к. ч., равные 4 и 6.

4. Число связей, которые данный лиганд может образовать с центральным атомом, называется его *дентатностью*. Существуют лиганды *монодентатные* ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}$  и др.), *бидентатные* ( $\text{NH}_2\text{—C}_2\text{H}_4\text{—NH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), *тридентатные* и др.

5. Центральным атом вместе со всеми лигандами образует *внутреннюю координационную сферу*. Следует иметь в виду, что при формировании внутренней сферы координационное число центрального атома насыщается, прежде всего, за счет нейтральных молекул, а если их не хватает, оставшиеся вакансии заполняются анионами.

Рассмотрим соединения, эмпирические формулы которых были приведены выше:

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ; к. ч. кобальта (+3) равно 6. Внутренняя сфера:  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ .

$\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ ; к. ч. серебра (+1) равно 2. Внутренняя сфера:  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ .

$\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ ; к. ч. железа (+3) равно 6, но комплекс не содержит нейтральных молекул. Внутренняя сфера:  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

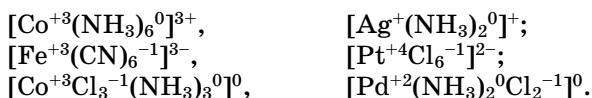
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ; к. ч. платины (+4) равно 6, но в состав комплекса также не входят нейтральные молекулы. Внутренняя сфера:  $\text{PtCl}_6$ .

$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ; к. ч. кобальта (+3) равно 6, но в составе комплекса только 3 нейтральных молекулы. Внутренняя сфера:  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ .

$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ; к. ч. палладия (+2) равно 4, но в составе комплекса только две нейтральных молекулы. Внутренняя сфера:  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ .

Частицы, входящие в состав внутренней сферы, принято заключать в квадратные скобки, т. е.:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $[\text{PtCl}_6]$ ,  $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

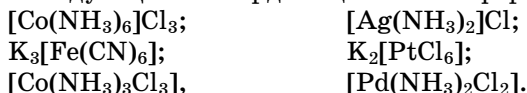
6. *Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и всех лигандов*. В рассмотренных примерах:



Первые два соединения являются комплексными катионами, третье и четвертое — комплексными анионами, а два последних — комплексами-неэлектролитами.

7. В тех случаях, когда заряд внутренней сферы не равен нулю, соединение имеет внешнюю координационную сферу.

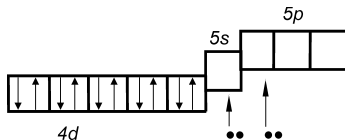
Итак, строение рассмотренных соединений описывается следующими координационными формулами:



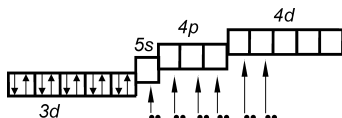
#### ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Связь между частицами, находящимися во внешней сфере, и внутренней сферой, когда комплекс находится в твердом кристаллическом состоянии, осуществляется ионными, электростатическими силами. При растворении комплекса эти связи полностью разрушаются.

Между центральным атомом и лигандами всегда возникают *ковалентные связи*, которые могут быть двух типов. Чаще всего это *донорно-акцепторные связи*, когда лиганды, располагая неподеленными электронными парами, направляют их на вакантные орбитали центрального атома. Например, в соединении  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  одновалентный ион серебра (I) имеет пустые 5s- и 5p-орбитали. Две молекулы аммиака отдают свои неподеленные пары.



В результате sp-гибридизации образуется линейный комплекс. Аналогичным путем получается комплекс  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . Ион  $\text{Co}^{3+}$  имеет структуру:



В результате перехода шести неподделенных пар фторид-ионов на вакантные орбитали центрального атома происходит  $sp^3d^2$ -гибридизация с образованием октаэдра.

Образование донорно-акцепторных связей всегда сопряжено с переносом электронов на центральный атом и понижением его эффективного заряда.

В то же время некоторые лиганды имеют пустые орбитали и способны одновременно с донорно-акцепторными образовывать  $\pi$ -дативные связи, принимая электроны центрального атома. К таким лигандам относятся органические фосфины  $PR_3$ , органические сульфиды  $R_2S$ , ненасыщенные молекулы. Образование  $\pi$ -дативных связей сопровождается переносом электронов на лиганды и приводит к увеличению эффективного заряда центрального атома.

Некоторые свойства координационных соединений существенно зависят от соотношения донорно-акцепторной и  $\pi$ -дативной составляющих химической связи.

### ПОВЕДЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ

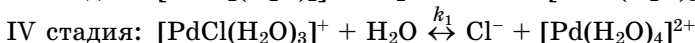
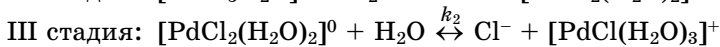
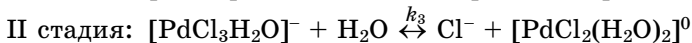
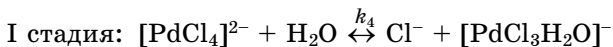
При растворении комплекса в воде происходит разрушение ионной связи и полный распад на внутреннюю сферу и ионы, находившиеся во внешней сфере. Этот процесс называется *первичной диссоциацией*. В процессе первичной диссоциации комплексы ведут себя как сильные электролиты.

Далее происходит разрушение внутренней сферы комплекса под влиянием молекул растворителя. Этот процесс называется *вторичной диссоциацией*. При вторичной диссоциации координационные соединения ведут себя как слабые электролиты. Это означает, что процесс происходит частично, ступенчато, в растворе устанавливается система равновесий.

Рассмотрим в качестве примера поведение в водном растворе комплекса  $K_2[PdCl_4]$ .



Первичная диссоциация:  $K_2[PdCl_4] \rightarrow 2K^+ + [PdCl_4]^{2-}$   
 Вторичная диссоциация:



Константы равновесия, отвечающие четырем стадиям вторичной диссоциации, принято называть *последовательными константами нестойкости* (обратите внимание: нумерация констант нестойкости производится в соответствии с количеством имевшихся атомов  $Cl^-$ ).

В соответствии с уравнением изотермы величина константы нестойкости связана с изменением стандартной энергии Гиббса:  $\Delta G_n^0 = -RT \ln K_n$ , т. е. чем отрицательнее  $\Delta G_n^0$ , тем больше константа нестойкости, следовательно, тем в большей степени происходит вторичная диссоциация.

Так же, как константы диссоциации многоосновных кислот, последовательные константы нестойкости изменяются в порядке:  $k_4 > k_3 > k_2 > k_1$ .

Термодинамическую устойчивость комплекса в целом характеризует величина *общей константы нестойкости*, представляющая собой произведение всех последовательных констант нестойкости:

$$K = k_4 \cdot k_3 \cdot k_2 \cdot k_1. \quad (9.1)$$

Так, для иона  $[PdCl_4]^{2-}$  выражения для констант нестойкости

$$\begin{aligned} k_4 &= \frac{c_{Cl^-} \cdot c_{PdCl_3H_2O^-}}{c_{PdCl_4^{2-}}} \\ k_3 &= \frac{c_{Cl^-} \cdot c_{PdCl_2(H_2O)_2}}{c_{PdCl_3H_2O^-}} \\ k_2 &= \frac{c_{Cl^-} \cdot c_{PdCl(H_2O)_3^+}}{c_{PdCl_2(H_2O)_2}} \end{aligned} \quad (9.2)$$

$$\begin{aligned}
 k_1 &= \frac{c_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}}}{c_{\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+}} \\
 K &= \frac{(c_{\text{Cl}^-})^4 \cdot c_{\text{Pd}^{2+}}}{c_{\text{PdCl}_4^{2-}}}
 \end{aligned}
 \tag{9.2}$$

(молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  для простоты опущены).

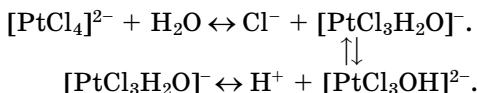
Последовательные и общие константы нестойкости находятся в таблицах. Сравнение табличных данных позволяет судить о термодинамической устойчивости разных комплексов.

**Кислотные свойства координационных соединений.** Исследование свойств водных растворов координационных соединений показало, что соединения, содержащие во внутренней сфере молекулы воды (аквокомплексы), являются слабыми кислотами. Под влиянием положительного заряда центрального атома отщепляется ион  $\text{H}^+$  и образуется гидроксильная группа:

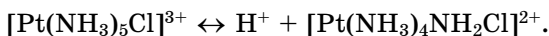


Процесс диссоциации является обратимым, т. е. при подкислении раствора вновь образуется аквокомплекс.

Мы видели, что при вторичной диссоциации комплекса во внутреннюю сферу поступают молекулы воды. Этим объясняется тот факт, что кислотными свойствами обладают и соединения, первоначально не имевшие в своем составе молекул воды, например:



Позднее было установлено, что подвергаться кислотной диссоциации могут не только молекулы воды, но и другие находящиеся во внутренней сфере протонсодержащие частицы. Даже аммиак, который в свободном состоянии является основанием, будучи координирован во внутренней сфере комплекса, может проявлять кислотные свойства, например:



Наблюдаемое явление получило название *амидореакции*, она связана с превращением молекулы амина в *амидогруппу*  $\text{NH}_2$ .

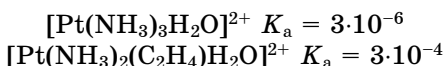
Интенсивность кислотных свойств координационных соединений, которая количественно характеризуется величинами констант диссоциации, зависит от следующих факторов:

1) степень окисления центрального атома, например,  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$  является более сильной кислотой, чем  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , так как в первом случае протоны испытывают более сильное отталкивание;

2) степень диссоциации протонсодержащих молекул в некоординированном состоянии. Например,  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  является кислотой средней силы, а  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  кислотными свойствами не обладает, так как в свободном состоянии вода — слабая кислота ( $K = 2 \cdot 10^{-16}$ ), а аммиак кислотой не является;

3) природа других лигандов.

Кислотные свойства двух аквакомплексов характеризуются следующими значениями констант диссоциации:



Состав этих комплексов отличается только тем, что во втором соединении одна молекула аммиака заменена молекулой этилена, а это приводит к усилению кислотной диссоциации в 100 раз. Причина этого состоит в том, что молекула этилена образует с центральным атомом платины  $\pi$ -дативную связь. Переход электронов от центрального атома к молекулам этилена приводит, как уже отмечалось, к увеличению положительного заряда на центральном атоме и к резкому усилению отталкивания протонов воды.

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Все ионы металлов являются окислителями: присоединяя электроны, они превращаются в ионы с более низкой степенью окисления или в нейтральные атомы.

Окислительные свойства характеризуются величиной стандартного электродного потенциала: чем положитель-

нее потенциал, тем сильнее выражены окислительные свойства.

Комплексообразование существенно изменяет окислительные свойства металла. В качестве примера рассмотрим окислительные свойства соединений железа. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал гидратированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ – $\text{Fe}^{2+}$  равен 0,77 В по отношению к стандартному водородному электроду. В присутствии цианид-ионов потенциал уменьшается до 0,42 В, а в присутствии о-фенантролина увеличивается до 1,14 В.

Влияние комплексообразования на величину потенциала можно объяснить следующим образом. Стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительной системы, по уравнению Нернста, равен потенциалу при условии, что активности ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  равны единице. В присутствии, например, оксалат-ионов образуются комплексы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , которые обладают разной прочностью. Если прочность оксалатного комплекса  $\text{Fe}(+3)$  больше, чем комплекса  $\text{Fe}(+2)$ , концентрация свободных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  будет меньше, чем ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , и окислительно-восстановительный потенциал будет меньше. В противном случае, когда более прочным является комплекс, образуемый восстановленной формой металла, т. е.  $\text{Fe}(+2)$ , величина потенциала увеличивается: переход  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  будет происходить более активно.

На величину окислительно-восстановительного потенциала влияет не только относительная прочность образуемых комплексов, но также характер химической связи между металлом и лигандами.

Сопоставим в качестве примера два соединения, которые мы рассматривали в связи с кислотными свойствами:  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$  и  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}]\text{Cl}$ . Первое соединение в растворе легко окисляется при действии  $\text{KMnO}_4$ , а второе практически не окисляется. Это означает, что присутствие во внутренней сфере комплекса молекулы этилена делает более стабильной низшую степень окисления. Причина этого состоит в том, что этилен оттягивает от атома платины электроны, что затрудняет дальнейший отрыв электронов при действии окислителя, а значит, повышает величину окислительно-восстановительного

потенциала. Наоборот, если ввести во внутреннюю сферу сильный донор электронов, электроны будут нагнетаться на центральный атом, что будет способствовать их потере — низшая степень станет менее устойчивой, т. е. окислительно-восстановительный потенциал будет понижаться.

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ**

В предыдущих главах были рассмотрены различные физико-химические методы исследования. Рассмотрим те из них, которые наиболее широко применяются для изучения комплексобразования в растворах.

#### **КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

Электрическая проводимость раствора  $L$  неразрывно связана с количеством присутствующих в растворе ионов. Поэтому кондуктометрические исследования применяются в тех случаях, когда необходимо определить количество ионов в растворе или изучить характер процесса, сопровождающегося изменением числа ионов.

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ИОННОГО РАСПАДА**

В соответствии с законом независимости движения ионов предельная молярная проводимость любого электролита равна сумме предельных подвижностей катионов и анионов.

Из таблицы 3 Приложения видно, что все однозарядные катионы и анионы, за исключением  $H^+$  и  $OH^-$ , имеют примерно одинаковые предельные молярные подвижности —  $40-70 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ , двухзарядные —  $120-160 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ , трехзарядные —  $200-300 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ . Следовательно, все электролиты, распадающиеся на два иона, должны иметь предельную электрическую проводимость, равную  $100-150 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ , трехионные —  $200-300 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ , четырехионные —  $400-500 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ . Поэтому, определив значение предельной молярной проводимости разбавленного раствора комп-

лексного соединения, можно сказать, на сколько ионов оно распадается в водном растворе, иными словами, сколько ионов находится во внешней сфере.

**Пример.** Эмпирическая формула комплексного соединения  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . Удельная электрическая проводимость  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> водного раствора  $150 \cdot 10^{-6}$  См·см<sup>-1</sup>. Какова координационная формула этого соединения?

Рассчитываем величину молярной проводимости и считаем ее равной предельной проводимости.

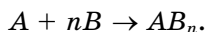
$$\lambda^0 = \frac{\kappa \cdot 1000}{c} = \frac{150 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3}{1 \cdot 10^{-3}} = 150 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Следовательно, в водном растворе данное соединение распадается на 2 иона. Его координационная формула  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЫ

Существует несколько методов, позволяющих на основании измерений проводимости определить состав внутренней сферы. К числу таких методов относится *метод изомолярных серий*.

Существо этого метода состоит в следующем. Предположим, что два компонента образуют комплекс  $AB_n$ :

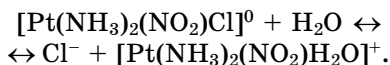


Готовят исходные растворы каждого из компонентов  $A$  и  $B$  одинаковой молярной концентрации. Затем смешивают оба исходных раствора в различных соотношениях таким образом, чтобы общее количество компонентов  $A$  и  $B$  оставалось постоянным. Тогда среди полученных растворов должен быть раствор определенного состава, в котором содержание комплекса  $AB_n$  максимально. Отношение количеств компонентов  $A$  и  $B$  в этом растворе равно отношению их количеств в комплексе.

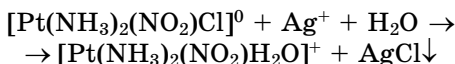
Измеряют электрическую проводимость всех растворов. Содержание комплекса  $AB_n$  максимально в том растворе, который имеет наименьшую электрическую проводимость (при условии, что образование комплекса сопровождается уменьшением количества ионов в растворе).

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ НЕСТОЙКОСТИ

Процесс вторичной диссоциации комплекса, как правило, сопровождается увеличением числа ионов в растворе и, значит, увеличением электрической проводимости. Это позволяет следить за ходом этого процесса и определять степень его протекания, т. е. величину константы нестойкости. Рассмотрим в качестве примера комплекс-неэлектролит  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]^0$ . Вторичная диссоциация этого комплекса протекает по схеме:



Приготовим исходный  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> водный раствор этого комплекса и измерим его проводимость, она близка к нулю. Введем в исходный раствор нитрат серебра из расчета 1 моль на моль комплекса.



Отфильтруем хлорид серебра и измерим молярную проводимость фильтрата  $\lambda_{\text{пред}}$ . Она соответствует полному превращению хлоридного комплекса в аквакомплекс. Будем измерять при постоянной температуре проводимость исходного раствора во времени, она будет постепенно возрастать и в определенный момент времени установится постоянной. Полученная величина  $\lambda_{\text{равн}}$  будет соответствовать установившемуся равновесию вторичной диссоциации.

Константа нестойкости

$$k = \frac{c_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}^+}}{c_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}}}$$

Если  $c$  — исходная концентрация хлоридного комплекса ( $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>), то

$$c \cdot \alpha = c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}^+},$$

а

$$c \cdot (1 - \alpha) = c_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}},$$

тогда

$$k = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{c \cdot \left( \frac{\lambda_{\text{равн}}}{\lambda_{\text{пред}}} \right)^2}{1 - \frac{\lambda_{\text{пред}}}{\lambda_{\text{равн}}}}.$$

Методика определения констант нестойкости из результатов измерения электрической проводимости будет рассмотрена также в работе 2.

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ

Если химическое взаимодействие комплексного соединения с данным реагентом сопровождается увеличением числа ионов в растворе, то измерение электрической проводимости во времени позволяет получить кинетические характеристики реакции.

Возьмем в качестве примера взаимодействие комплекса, рассмотренного в предыдущем примере, с аммиаком.



Электрическая проводимость исходного  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> раствора близка к нулю. Введем в раствор комплекса аммиак в количестве 10 моль на 1 моль комплекса и будем измерять электрическую проводимость до тех пор, пока она не установится постоянной. Полученное значение  $\lambda_{\text{пред}}$  соответствует полному превращению и, следовательно, пропорционально общей концентрации комплекса. Повторим опыт, поместив исходный раствор в термостат и добавив аммиак в количестве 5 молей на 1 моль комплекса. Измеряя через определенные промежутки времени величины  $\lambda$ , будем рассчитывать концентрации продукта реакции как

$$c = 1 \cdot 10^{-3} \frac{\lambda}{\lambda_{\text{пред}}}.$$

Построим график в координатах «lgc—τ». Если получится прямая линия, исследуемая реакция первого порядка, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен константе скорости реакции. Если прямая не получается, строим график в координатах «1/c—τ». Прямолинейный график указывает на второй порядок реакции,



константа скорости которой равна тангенсу угла наклона к оси абсцисс.

Проведем аналогичные опыты еще при двух температурах и по уравнению Аррениуса вычислим энергию активации данной реакции.

### ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Если частицы в растворе реагируют между собой с образованием комплексов, то концентрация свободных, не связанных в комплекс частиц определяется составом и устойчивостью образующихся комплексов. Во многих случаях концентрации или активности свободных частиц могут быть определены с помощью потенциометрических методов.

Существуют две возможности исследования комплексообразования:

1) путем определения концентрации свободных ионов металла, а, следовательно, и концентрации ионов металла, участвующих в комплексообразовании;

2) путем измерения концентрации свободных лигандов.

Во многих случаях полезно, если это возможно, определить обе концентрации.

### МЕТОД БОДЛЕНДЕРА

Предположим, что в растворе в соответствии с уравнением



образуется комплексное соединение, константа нестойкости которого

$$K = \frac{[M]^q \cdot [A]^r}{[M_qA_r]}. \quad (9.4)$$

Тогда концентрация свободных ионов металла:

$$[M] = \left( \frac{[M_qA_r] \cdot K}{[A]^r} \right)^{1/q}. \quad (9.5)$$

Если имеются два раствора 1 и 2 с различными концентрациями ионов металла, то

$$\frac{[M]_1}{[M]_2} = \frac{[M_q A_r]_1 \cdot [A]_2^r}{[M_q A_r]_2 \cdot [A]_1^r}, \quad (9.6)$$

где  $[M]_1$ ,  $[A]_1$ ,  $[M_q A_r]_1$  — концентрации ионов металла, лиганда и комплекса в первом растворе;  $[M]_2$ ,  $[A]_2$ ,  $[M_q A_r]_2$  — концентрации тех же частиц во втором растворе.

Отношение концентраций ионов металла в обоих растворах можно определить с помощью формулы Нернста:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]_1}{[M]_2}, \quad (9.7)$$

где  $E$  — э. д. с. концентрационной цепи.

Если известны концентрации комплекса и лиганда  $A$  в двух парах растворов, то по уравнению (9.6) можно вычислить  $q$  и  $r$ . Для этого, согласно Бодлендеру, в одной цепи поддерживают постоянную концентрацию  $M_q A_r$  и изменяют  $[A]$ , а в другой поддерживают постоянной  $[A]$  и варьируют концентрацию комплекса.

В первом случае уравнение (9.6) переходит в

$$\frac{[M]_1}{[M]_2} = \left( \frac{c_{A,2}}{c_{A,1}} \right)^{r/q}, \quad (9.8)$$

а во втором — в

$$\frac{[M]_1}{[M]_2} = \left( \frac{c_{M_q A_r,1}}{c_{M_q A_r,2}} \right)^{1/q}. \quad (9.9)$$

Если известно отношение концентраций лиганда, то из уравнения (9.8) находят  $r/q$  — отношение числа лигандов к числу центральных ионов в комплексе. При известном отношении концентраций комплекса по уравнению (9.9) определяют число центральных ионов. На основании обеих величин можно однозначно судить о составе комплекса.

Наконец, подставляя значения концентраций в уравнение (9.4), можно вычислить константу нестойкости.

Для исследования комплексообразования по методу Бодлендера могут применяться соответствующие электроды первого рода или ионселективные электроды, обратимые

по отношению к катионам. Следует отметить, что метод Бодлендера применим только в двух случаях:

- 1) когда в растворе образуется только один комплекс;
- 2) когда образующийся комплекс достаточно устойчив, т. е. практически все ионы металла связаны.

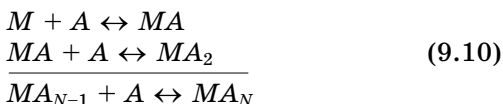
### МЕТОД Я. БЬЕРРУМА

Этот метод основан на измерении концентрации свободных лигандов. Первоначально для определения концентрации лигандов — аммиака и аминов использовался стеклянный электрод. В дальнейшем для этих целей применялись электроды второго рода.

Исследованию аммиачных комплексов серебра методом Бьеррума с использованием стеклянного электрода будет далее посвящена лабораторная работа № 4.

Ниже описано, каким образом по методу Бьеррума исходя из известных концентраций свободного лиганда можно найти константы устойчивости (или обратные им константы нестойкости отдельных комплексов).

Для последовательных равновесий типа



последовательные константы устойчивости определяются соотношениями:

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{[MA]}{[M][A]} \\ k_2 &= \frac{[MA_2]}{[MA][A]} \\ \hline k_N &= \frac{[MA_N]}{[MA_{N-1}][A]} \end{aligned} \quad (9.11)$$

Среднее число лигандов  $\bar{n}$ , приходящееся на каждый ион металла в растворе, можно выразить через концентрации комплексов. Тогда:

$$\bar{n} = \frac{k_1 \cdot [A] + 2k_1 \cdot k_2 [A]^2 + \dots + N \cdot k_1 \cdot k_2 \dots k_N \cdot [A]^N}{1 + k_1 [A] + k_1 \cdot k_2 [A]^2 + \dots + k_1 \cdot k_2 \dots k_N \cdot [A]^N}. \quad (9.12)$$

Величина  $\bar{n}$  называется *функцией образования*.

Величина  $p[A] = -\lg[A]$  (9.13) называется *показателем концентрации лиганда*, а кривая, выражающая зависимость  $\bar{n}$  от  $p[A]$ , называется *кривой образования* соответствующей системы.

Если концентрация лиганда определена экспериментально, то функцию образования можно рассчитать по уравнению:

$$\bar{n} = \frac{c_A - [A]}{c_M} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n[MA_n]}{[M] + \sum_{n=1}^{n=N} [MA_n]}. \quad (9.14)$$

Общие концентрации иона металла и лиганда  $c_M$  и  $c_A$  известны заранее из состава соответствующего раствора. Для общих концентраций справедливо:

$$c_A = [A] + \sum_{n=1}^{n=N} n[MA_n] \quad (9.15)$$

$$c_M = [M] + \sum_{n=1}^{n=N} [MA_n] \quad (9.16)$$

Следует отметить, что левая часть уравнения (9.14) применима для расчета  $\bar{n}$  только в тех случаях, когда концентрация свободного лиганда  $[A]$  заметно отличается от его общей концентрации  $c_A$ , так что можно достаточно точно определить их разность  $c_A - [A]$ .

После того как для системы экспериментально определена функция образования или соответственно получена кривая образования  $\bar{n} = f(p[A])$ , задача состоит в том, чтобы найти последовательные константы устойчивости  $k_1, k_2, \dots, k_N$  или общие константы устойчивости  $K_1, K_2, \dots, K_N$ .

Точный расчет констант является довольно трудоемким, поэтому чаще пользуются приближенными методами. Бьеррум разработал метод, при использовании которого вначале рассчитывают ряд *предварительных* констант образования. Из этих величин затем путем последовательного приближения можно найти окончательные значения констант образования. Для определения этих предварительных констант можно использовать величины,

обратные концентрациям лиганда при всех половинных значениях  $\bar{n}$  ( $1/2, 3/2, 5/2, \dots, N - 1/2$ ). Этот метод основан на том, что раствор, в котором  $\bar{n} = n - 1/2$ , содержит приблизительно равные количества комплексов  $MA_{n-1}$  и  $MA_n$

$$k_n = \left( \frac{1}{[A]} \right)_{\bar{n}=n-1/2} . \quad (9.17)$$

Если таким путем определен ряд предварительных последовательных констант устойчивости, то известны также их произведения, т. е. предварительные общие константы устойчивости. Тогда приступают к нахождению точных значений констант.

Мы подробно рассмотрели потенциометрические методы исследования состава и устойчивости внутренней сферы координационных соединений. Остановимся кратко на других приложениях потенциометрии.

**Определение состава внешней сферы.** Первичная диссоциация комплексов происходит полностью, поэтому для определения состава внешней сферы достаточно в растворе комплекса определенной концентрации измерить активность ионов, находившихся во внешней сфере. С этой целью измеряется э. д. с. элемента, составленного из подходящего индикаторного электрода (второго рода или ионселективного) и хлорсеребряного электрода.

**Исследование кислотных свойств.** В качестве индикаторного электрода при таких исследованиях обычно используется стеклянный электрод. Для определения констант кислотной диссоциации комплексов либо измеряется рН растворов различной концентрации, либо проводится потенциометрическое титрование щелочью.

**Исследование окислительно-восстановительных свойств.** Количественной характеристикой окислительно-восстановительной способности координационного соединения является величина потенциала платинового электрода, помещенного в раствор, содержащий одновременно окисленную и восстановленную формы комплекса. Потен-

циал окислительно-восстановительного электрода измеряется по отношению к хлорсеребряному электроду. Исследование окислительно-восстановительных свойств комплекса часто приводится также путем потенциометрического титрования раствором окислителя или восстановителя.

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Предпосылкой использования спектрофотометрических методов служит возможность применения закона Ламберта–Бера.

Если в растворе находятся различные поглощающие частицы, то оптическая плотность раствора складывается из экстинкций отдельных частиц:

$$\begin{aligned} D &= \lg \frac{I_0}{I} = \sum_i D_i = \sum_i k_{A,i} \cdot c_i \cdot d = \\ &= (k_{A,1} \cdot c_1 + k_{A,2} \cdot c_2 + \dots + k_{A,i} \cdot c_i) d. \end{aligned} \quad (9.18)$$

Таким образом, если предположить, что взаимодействие между частицами мало, оптическая плотность является линейной функцией концентраций.

При спектрофотометрическом исследовании равновесий измерения обычно производят при длинах волн, отвечающих максимуму поглощения комплексного иона. Кроме того, измерения целесообразно проводить в той области, где различия в коэффициентах поглощения отдельных поглощающих компонентов раствора максимальны. Обычно благоприятные для математической обработки соотношения наблюдаются в тех случаях, когда компоненты, образующие комплекс, в свободном состоянии не поглощают. Тогда поглощение света в соответствующей области спектра может быть отнесено только за счет образующегося комплекса.

Существуют многочисленные методы спектрофотометрических исследований комплексообразования. Рассмотрим некоторые из них.

**Метод изомолярных серий.** Рассмотрим образование одноядерного комплекса  $AB_n$  из компонентов  $A$  и  $B$  по уравнению:



Его константа нестойкости равна

$$K = \frac{[A] \cdot [B]^n}{[AB_n]}. \quad (9.20)$$

Готовят исходные растворы каждого из компонентов  $A$  и  $B$  произвольной концентрации. Затем смешивают оба исходных раствора в различных соотношениях таким образом, чтобы общее количество компонентов оставалось постоянным. Тогда среди полученных растворов должен быть раствор определенного состава, в котором содержание  $AB_n$  максимально. Как показывают расчеты, состав такого раствора с максимальным содержанием  $AB_n$  в общем случае является функцией концентраций обоих исходных компонентов, а также констант равновесия.

Если оба исходных раствора эквимольны, то зависимость от концентрации этих растворов и констант равновесия отпадает. В этом случае максимальное количество комплекса содержится в том растворе, в котором отношение количеств компонентов  $A$  и  $B$  равно их отношению в комплексе  $AB_n$ . Таким образом, установление состава раствора, приготовленного из эквимольных исходных растворов, в котором концентрация комплекса максимальна, позволяет непосредственно определить состав комплекса. Исходя из состава раствора, приготовленного из неэквимольных растворов и содержащего максимальное количество комплекса, можно рассчитать константу нестойкости.

Определение состава раствора, в котором концентрация комплекса максимальна, может осуществляться различными путями. Простейший случай — когда концентрация комплекса в растворе может быть измерена непосредственно. В большинстве случаев это невозможно, поэтому практически всегда необходимо исследовать зависимость какого-либо физического свойства смешанного раствора от его состава. Если используемое физическое свойство раствора не зависит от концентрации компонентов  $A$  и  $B$ , а зависит лишь от концентрации комплекса, то на кривой, выражающей зависимость этого свойства от концентрации раствора, получается экстремальная точка, положение которой определяет состав комплекса. Если

выбранное физическое свойство зависит от  $A$ ,  $B$  и  $AB_n$  и его значение складывается из величин для отдельных компонентов, необходимо найти разность между измеренной величиной этого свойства и вычисленной для случая, когда комплексообразование отсутствует. Эта разность наносится на график как функция состава смешанного раствора. Полученная кривая имеет экстремальное значение в точке, где состав раствора отвечает стехиометрическому составу комплекса.

**Метод Эдмонса и Бирнбаума.** Если при смешивании двух растворов, содержащих компоненты  $A$  и  $B$ , образуется комплекс по уравнению (9.19), причем  $c_A$  и  $c_B$  — концентрации компонентов  $A$  и  $B$ , а  $x$  — концентрация образующегося  $AB_n$ , то

$$K = \frac{(c_A - x) \cdot (c_B - nx)^n}{x}, \quad (9.21)$$

при  $c_B \gg c_A$  уравнение (9.21) упрощается:

$$K = \frac{(c_A - x) \cdot (c_B - nx)^n}{x}. \quad (9.22)$$

Если при постоянном значении  $c_A$  изменять  $c_B$ , то для двух различных концентраций  $B$  —  $c_{B_1}$  и  $c_{B_2}$ :

$$K = \frac{(c_A - x) \cdot c_{B_1}^{n_1}}{x} = \frac{(c_A - y) \cdot c_{B_2}^{n_2}}{y}, \quad (9.23)$$

где  $x$  и  $y$  — соответствующие концентрации комплекса  $AB_n$ . Из этого уравнения:

$$c_A = \frac{xy(c_{B_1}^n - c_{B_2}^n)}{yc_{B_1}^n - xc_{B_2}^n}, \quad (9.24)$$

а константа нестойкости

$$K = \frac{c_{B_1}^n \cdot c_{B_2}^n (x - y)}{yc_{B_1}^n - xc_{B_2}^n}. \quad (9.25)$$

Если при определенной длине волны поглощает практически только комплекс  $AB_n$ , то оптическая плотность этих растворов будет:

$$\begin{aligned} \text{при исходной концентрации } c_{B_1} \quad D_1 &= k_\lambda x d, \\ \text{при исходной концентрации } c_{B_2} \quad D_2 &= k_\lambda y d, \end{aligned} \quad (9.26)$$



где  $k_\lambda$  — коэффициент поглощения  $AB_n$ , а  $d$  — толщина слоя раствора. Тогда, принимая во внимание (9.25):

$$K = \frac{c_{B_1}^n \cdot c_{B_2}^n (D_1 - D_2)}{D_2 \cdot c_{B_1}^n - D_1 \cdot c_{B_2}^n}. \quad (9.27)$$

С помощью этого уравнения можно рассчитать константу нестойкости из двух измерений оптической плотности, причем концентрация  $A$  в обоих растворах поддерживается постоянной, а компонент  $B$  добавляется в большом избытке в различных концентрациях. Далее определяют значение  $n$ , при котором константа нестойкости, вычисленная по уравнению (9.27), остается постоянной.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Работа 1.* ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНОЙ ДИССОЦИАЦИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цели работы:** измерение молярной электрической проводимости растворов координационных соединений и расчет подвижностей комплексных ионов.

#### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В процессе первичной диссоциации координационные соединения полностью распадаются на комплексный ион и ионы, находившиеся во внешней сфере. Предельная молярная проводимость  $\lambda^0$  складывается из предельных подвижностей всех ионов и закономерно увеличивается с увеличением числа ионов. Эта закономерность представляется графически в виде диаграммы Вернера–Миолати. При построении этой диаграммы по оси абсцисс откладывают число ионов, на которые распадается данный комплекс, а по оси ординат — величину  $\lambda^0$ .

Величину  $\lambda^0$  можно определить графически путем построения графика  $\lambda = f(\sqrt{c})$  и его экстраполяции на ось

ординат. Приближенно можно считать, что в сильно разбавленных растворах ( $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) величина молярной электрической проводимости близка к предельной. С увеличением концентрации растворов молярная проводимость растворов координационных соединений уменьшается вследствие усиливающегося электростатического взаимодействия между ионами. Интенсивность этого взаимодействия количественно характеризуется величиной коэффициента электрической проводимости.

**Приборы и реактивы:** кондуктометр, кондуктометрическая ячейка, дистиллированная вода, хлорид калия, растворы ( $c = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>):  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$ ;  $K_2[PdCl_4]$ ;  $K[Ag(SCN)_2]$ ;  $Pd(NH_3)_2Cl_2$ ,  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ;  $[Ni(NH_3)_6]Br_2$ .

#### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Определяют константу кондуктометрической ячейки, как это описано в главе 4.

2. Определяют удельную электрическую проводимость дистиллированной воды.

3. Готовят растворы ( $c = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) координационных соединений:  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$ ;  $K_2[PdCl_4]$ ;  $K[Ag(SCN)_2]$ ;  $Pd(NH_3)_2Cl_2$ ,  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ;  $[Ni(NH_3)_6]Br_2$ .

4. Измеряют проводимость всех растворов и, в случае необходимости, вводят поправку на проводимость воды.

5. Для каждого раствора рассчитывают значения молярной проводимости.

6. Для одного из соединений (по указанию преподавателя) готовят растворы,  $c = 1 \cdot 10^{-2}$ ;  $3 \cdot 10^{-3}$ ;  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, измеряют проводимость и рассчитывают молярную проводимость.

#### ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

На основании полученных результатов необходимо:

1. Построить диаграмму Вернера–Миолати для изученных координационных соединений.

2. Считая вычисленные значения молярной электрической проводимости равными предельным, рассчитать предельную подвижность каждого из комплексных ионов.

Т а б л и ц а 35

№	Соединение	$c$ , моль/дм <sup>3</sup>	$L$ , См	$N$ , См·см <sup>-1</sup>	$\lambda$ , См·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	Подвижность иона, См·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\sqrt{c}$
1	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]						
2	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]						
3	K <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]						
4	K[Ag(SCN) <sub>2</sub> ]						
5	Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>						
6	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl						
7	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Br <sub>2</sub>						
8							
9							
10							
11							

3. Для указанного преподавателем соединения построить график  $\lambda = f(\sqrt{c})$ . Путем экстраполяции на ось ординат определить величину  $\lambda^0$ .

4. Для каждого раствора рассчитать величину коэффициента электрической проводимости. Сделать вывод о влиянии концентрации раствора на интенсивность меж-ионного взаимодействия.

Измеренные и рассчитанные величины внести в таблицу 35.

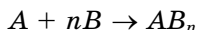
### Работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ ТАРТРАТНОГО КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ

**Цель работы:** определение состава, концентрации и константы нестойкости тартратного комплекса никеля путем измерения электрической проводимости по методу изомолярных серий.

### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В данной работе предлагается исследовать комплексообразование ионов никеля с тартрат-ионами.

Рассмотрим сущность метода изомолярных серий (или непрерывных изменений). Пусть одноядерный комплекс  $AB_n$  образуется из компонентов  $A$  и  $B$  по уравнению:



Готовят эквимолярные (одинаковой молярной концентрации) исходные растворы каждого из компонентов  $A$  и  $B$ . Затем смешивают оба исходных раствора в различных соотношениях таким образом, чтобы общее количество компонентов  $A$  и  $B$  осталось постоянным. Тогда среди полученных растворов должен быть раствор определенного состава, в котором содержание комплекса  $AB_n$  максимально. Отношение количеств компонентов  $A$  и  $B$  в этом растворе равно отношению количеств  $A$  и  $B$  в полученном комплексе. Выявление раствора с максимальным содержанием комплекса  $AB_n$  осуществляется путем измерения различных величин:

а) непосредственно концентрации  $AB_n$  в смешанных растворах;

б) какого-либо физического свойства смешанных растворов (электропроводности, оптической плотности и т. д.).

В большинстве случаев невозможно измерить концентрацию  $AB_n$ . Чаще используют измерение какого-либо физического свойства.

Если в растворе образуется комплекс, то исследуемое свойство изменяется по сравнению с той величиной, которая наблюдалась бы в растворе при отсутствии комплексообразования.

В данной работе предлагается измерять электропроводность, которая обычно уменьшается при образовании комплекса. Электропроводность растворов зависит от содержания  $A$ ,  $B$  и  $AB_n$  и является аддитивной величиной. Рассчитывают разность между измеренной электропроводностью каждого раствора и вычисленной для случая, когда комплексообразование отсутствует. Максимальная разность свидетельствует об образовании комплекса,

стехиометрический состав которого соответствует составу раствора.

**Приборы и реактивы:** кондуктометр, колбы мерные емкостью 50 см<sup>3</sup> (28 шт.), пипетки на 10 см<sup>3</sup> (7 шт.), растворы: NiCl<sub>2</sub> (0,25 моль/дм<sup>3</sup>), NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (0,25 моль/дм<sup>3</sup>), NaNO<sub>3</sub> (0,75 моль/дм<sup>3</sup>).

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовить растворы NaNO<sub>3</sub>. В мерные колбы на 50 см<sup>3</sup> пипеткой внести указанные в таблице 36 объемы исходного раствора NaNO<sub>3</sub> (0,75 моль/дм<sup>3</sup>) и долить водой до метки. Измерить электрическую проводимость  $L$  приготовленных растворов и рассчитать удельную электрическую проводимость  $\kappa_{\text{NaNO}_3}$  по формуле:

$$\kappa = K \cdot L \quad (9.28)$$

где  $K$  — константа кондуктометрической ячейки (значение  $K$  взять у лаборанта).

Построить график в координатах  $c_{\text{NaNO}_3} - \kappa_{\text{NaNO}_3}$ .

Т а б л и ц а 36

№	Объем NaNO <sub>3</sub> (0,75 моль/дм <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	Концентрация NaNO <sub>3</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	$L \cdot 10^3$ , См	$\kappa_{\text{NaNO}_3} \cdot 10^3$ , См·см <sup>-1</sup>
I	II	III	IV	V
1	2			
2	3			
3	4			
4	5			
5	6			
6	7			
7	8			

2. Приготовить растворы NiCl<sub>2</sub> и тартрата калия-натрия NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> с переменной концентрацией компонентов. Для сохранения ионной силы во все растворы добавить раствор NaNO<sub>3</sub> с концентрацией 0,75 моль/дм<sup>3</sup>. В мерные колбы на 50 см<sup>3</sup> пипетками внести указанные в таблицах 37 и 38 объемы исходных растворов и долить

водой до метки. Измерить электрическую проводимость  $L$  приготовленных растворов и рассчитать удельные электрические проводимости  $\kappa_{(\text{NiCl}_2 + \text{NaNO}_3)}$  и  $\kappa_{(\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{NaNO}_3)}$ .

Рассчитать  $\kappa_{\text{NiCl}_2}$  и  $\kappa_{\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6}$  по формулам:

$$\kappa_{\text{NiCl}_2} = \kappa_{(\text{NiCl}_2 + \text{NaNO}_3)} - \kappa_{\text{NaNO}_3}, \quad (9.29)$$

$$\kappa_{\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6} = \kappa_{(\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{NaNO}_3)} - \kappa_{\text{NaNO}_3}. \quad (9.30)$$

Значения  $\kappa_{\text{NaNO}_3}$  взять из таблицы 37.

3. Из исходных растворов  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  с концентрациями 0,25 моль/дм<sup>3</sup> приготовить серию растворов, содержащих различные соотношения  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

В мерные колбы на 50 см<sup>3</sup> пипетками внести указанные в таблице 39 объемы исходных растворов и долить водой до метки. Измерить электрическую проводимость  $L_{\text{смеси}}$  приготовленных растворов и рассчитать удельную электрическую проводимость  $\kappa_{\text{смеси}}$ . Рассчитать  $\Delta\kappa$  по формуле:

$$\Delta\kappa = (\kappa_{\text{NiCl}_2} + \kappa_{\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6}) - \kappa_{\text{смеси}}. \quad (9.31)$$

Значения  $\kappa_{\text{NiCl}_2}$  и  $\kappa_{\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6}$  взять из таблиц 37 и 38.

Т а б л и ц а 37

$N_0$	Объем, см <sup>3</sup>		Концентрация, моль/дм <sup>3</sup>		$L \cdot 10^3, \text{См}$	$\kappa \cdot 10^3, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$		
	$\text{NiCl}_2, 0,25 \text{ моль/дм}^3$	$\text{NaNO}_3, 0,75 \text{ моль/дм}^3$	$c (\text{NiCl}_2)$	$c (\text{NaNO}_3)$		$\text{NiCl}_2 + \text{NaNO}_3$	$\text{NaNO}_3$	$\text{NiCl}_2$
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	2	8						
2	3	7						
3	4	6						
4	5	5						
5	6	4						
6	7	3						
7	8	2						

Т а б л и ц а 38

№	Объем, см <sup>3</sup>		Концентрация, моль/дм <sup>3</sup>		$L \cdot 10^3$ С <sub>м</sub>	N·10 <sup>3</sup> , См см <sup>-1</sup>		
	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , 0,25 моль/дм <sup>3</sup>	$\text{NaNO}_3$ , 0,75 моль/дм <sup>3</sup>	c (NaKC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	c (NaNO <sub>3</sub> )		$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 +$ $+ \text{NaNO}_3$	$\text{NaNO}_3$	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	2	8						
2	3	7						
3	4	6						
4	5	5						
5	6	4						
6	7	3						
7	8	2						

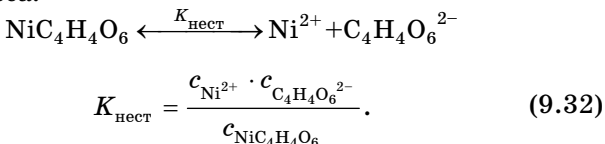
Т а б л и ц а 39

№	Объем, см <sup>3</sup>		Концентрация, моль/дм <sup>3</sup>		$L \cdot 10^3$ С <sub>м</sub>	N·10 <sup>3</sup> , См см <sup>-1</sup>		
	$\text{NiCl}_2$ , 0,25 моль/дм <sup>3</sup>	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , 0,25 моль/дм <sup>3</sup>	c (NiCl <sub>2</sub> )	c (NaKC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )		смеси	$N_{\text{NiCl}_2} +$ $+ N_{\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6}$	ΔN
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	2	8						
2	3	7						
3	4	6						
4	5	5						
5	6	4						
6	7	3						
7	8	2						

4. Построить график в координатах: состав раствора– $\Delta\mathcal{N}$ . По графику определить состав тартратного комплекса никеля (максимум  $\Delta\mathcal{N}$  соответствует наиболее вероятному соотношению компонентов в комплексе).

5. Рассчитать константу нестойкости комплекса  $\text{NiC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

Константа нестойкости является константой равновесия процесса:



$K_{\text{нест}}$  может быть рассчитана по уравнению:

$$K_{\text{нест}} = \frac{(c_{\text{Ni}^{2+}} - c_{\text{компл}})(c_{\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6} - c_{\text{компл}})}{c_{\text{компл}}}, \quad (9.33)$$

где  $c_{\text{NiCl}_2}$  и  $c_{\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6}$  — концентрация  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  в растворе с максимальным  $\Delta\mathcal{N}$  (значения, взятого из таблицы 38);  $c_{\text{компл}}$  — концентрация комплекса  $\text{NiC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  в растворе с максимальным  $\Delta\mathcal{N}$ .

Поскольку моль комплекса содержит 1 моль  $\text{Ni}^{2+}$  и 1 моль  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ , можно записать:

$$\Delta\mathcal{N} \cdot 10^3 = c_{\text{компл}} \cdot \lambda_{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}}^0 + c_{\text{компл}} \cdot \lambda_{\text{Ni}^{2+}}^0 - c_{\text{компл}} \cdot \lambda_{\text{NiC}_4\text{H}_4\text{O}_6}^0, \quad (9.34)$$

где  $\lambda_{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}}^0$ ,  $\lambda_{\text{Ni}^{2+}}^0$  — предельные молярные электрические проводимости ионов  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  равные соответственно 130, 108  $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$  ( $T = 298 \text{ К}$ );  $\lambda_{\text{NiC}_4\text{H}_4\text{O}_6}^0$  — предельная молярная электрическая проводимость комплекса.

Так как комплекс  $\text{NiC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  — неэлектролит, то  $\lambda_{\text{NiC}_4\text{H}_4\text{O}_6}^0 = 0$ .

Из уравнения (9.34) следует, что

$$c_{\text{компл}} = \frac{\Delta\mathcal{N} \cdot 10^3}{\lambda_{\text{Ni}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}}} = \frac{\Delta\mathcal{N} \cdot 10^3}{238}. \quad (9.35)$$

Подставляя найденную величину  $c_{\text{компл}}$  в уравнение (9.33), можно рассчитать значение  $K_{\text{нест}}$ .



*Работа 3.*  
**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
 ДИССОЦИИИ  
 БРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

**Цели работы:**

1. Исследование первичной диссоциации  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ .
2. Исследование вторичной диссоциации  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]\text{NO}_3$ .

**КРАТКИЕ  
 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

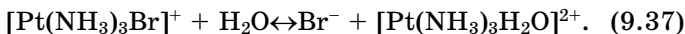
Для определения концентрации бромид-ионов в растворах может быть использован бромидселективный электрод.

Первичная диссоциация комплекса  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$  происходит по уравнению:



Поскольку распад комплекса происходит полностью, определение концентрации бромид-ионов в растворе комплекса определенной концентрации позволяет судить о составе внешней координационной сферы.

В случае  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]\text{NO}_3$  бромид-ионы появляются в растворе в результате вторичной диссоциации, которая происходит лишь частично:



Измерение равновесной концентрации бромид-ионов дает возможность определить константу нестойкости:

$$k_{\text{Br}^-} = \frac{c_{\text{Br}^-} \cdot c_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}^{2+}}}{c_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}^+}}. \quad (9.38)$$

Обозначим равновесную концентрацию бромид-ионов  $[\text{Br}^-]$ , а исходную концентрацию комплекса —  $c_{\kappa}$ . Если измерения проводились на фоне нитрата калия, константа нестойкости:

$$k_{\text{Br}^-} = \frac{[\text{Br}^-]^2}{c_{\kappa} - [\text{Br}^-]}. \quad (9.39)$$

Если определение константы нестойкости проводилось на фоне некоторого избытка бромида калия, кон-

центрация которого  $c_{\text{Br}^-}$ , тогда величина константы нестойкости определяется выражением:

$$k_{\text{Br}^-} = \frac{[\text{Br}^-] \cdot ([\text{Br}^-] - c_{\text{Br}^-})}{c_{\kappa} - ([\text{Br}^-] - c_{\text{Br}^-})}. \quad (9.40)$$

При постоянной температуре величины константы нестойкости должны совпадать в пределах погрешности опыта.

**Приборы и реактивы:** потенциометр, термостат, бромидселективный электрод, хлорсеребряный электрод, стандартные растворы бромида калия ( $c = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>), бромид гексамминникеля (II), нитрат бромотриамминплатины (II).

#### ВАРИАНТ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ БРОМИД-ИОНОВ В РАСТВОРЕ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$

**Калибровка бромидселективного электрода (BrCЭ).** Готовят стандартные растворы KBr,  $c = 5 \cdot 10^{-2}, 2 \cdot 10^{-3}, 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> на фоне 0,3 моль/дм<sup>3</sup> нитрата калия. Стакан с раствором  $c = 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> выдерживают в течение 15 мин в термостате, затем погружают в него бромидселективный электрод и с помощью солевого мостика, заполненного 0,3 М раствором  $\text{KNO}_3$ , соединяют с хлорсеребряным электродом. Измеряют э. д. с.

Проводят аналогичные измерения, погружая бромидселективный электрод последовательно в стандартные растворы с концентрациями  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Строят калибровочный график:

$$E = f(c_{\text{Br}^-}).$$

**Приготовление растворов.** На аналитических весах берут 3 навески  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$  для приготовления растворов с концентрациями:  $3 \cdot 10^{-3}$ ;  $1 \cdot 10^{-3}$ ;  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> и навески  $\text{KNO}_3$  для создания фона 0,3 моль/дм<sup>3</sup> и растворяют в дистиллированной воде.

Стаканы с растворами помещают на 15 мин в термостат.

**Измерение э. д. с.** В приготовленные растворы последовательно погружают бромидселективный электрод

и с помощью мостика, заполненного 0,3 М  $\text{KNO}_3$ , соединяют с хлорсеребряным электродом. Измеряют э. д. с. трех гальванических элементов.

**Обработка результатов эксперимента.** По калибровочному графику определяют концентрацию бромид-ионов в каждом растворе.

Рассчитывают отношение количества бромид-ионов в растворе  $\nu_{\text{Br}^-}$  к количеству взятого комплекса. Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу 40.

Т а б л и ц а 40

$N_0$	Исследуемый раствор	Концентрация, $c$ , моль/дм <sup>3</sup>	Количество комплекса, $\nu_0$ , моль	$E$ , мВ	Концентрация $\text{Br}^-$ , моль/дм <sup>3</sup>	Количество $\text{Br}^-$ , $\nu_{\text{Br}^-}$ , моль	$\frac{\nu_{\text{Br}^-}}{\nu_0}$
1	Стандарт № 1		—				
2	Стандарт № 2		—				
3	Стандарт № 3		—				
4	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ № 1						
5	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ № 2						
6	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ № 3						

Гальванический элемент —

$\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{насыщ}} || \text{Исслед. р-р} | \text{BrCЭ}$ .

Температура — 25°C. Объем раствора — 30 см<sup>3</sup>.

**Содержание отчета.**

1. Краткое изложение теоретической части.
2. Калибровочный график.
3. Таблица экспериментальных данных.
4. Вывод по результатам работы.

#### ВАРИАНТ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]\text{NO}_3$

**Калибровка бромидселективного электрода  $\text{BrCЭ}$**  производится, как это описано в варианте 1.

**Приготовление растворов.** На аналитических весах берут навески  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]\text{NO}_3$  и  $\text{KBr}$  в соответствии с таблицей 41.

Т а б л и ц а 41

Раствор	Комплекс $c_K$ , моль/дм <sup>3</sup>	Фон	
		$KNO_3$ , моль/дм <sup>3</sup>	$KBr$ , моль/дм <sup>3</sup>
1	$1 \cdot 10^{-2}$	0,30	—
2	$1 \cdot 10^{-2}$	0,28	0,02
3	$5 \cdot 10^{-3}$	0,30	—
4	$5 \cdot 10^{-3}$	0,29	0,01
5	$2 \cdot 10^{-3}$	0,30	—
6	$2 \cdot 10^{-3}$	0,29	0,01

Объем всех растворов — 30 см<sup>3</sup>.

Стаканы с растворами выдерживают в течение 2 часов в термостате для установления равновесия.

**Измерения э. д. с.** В каждый из шести растворов погружают бромидселективный электрод, с помощью мостика, заполненного 0,3 М раствором  $KNO_3$ , соединяют с хлорсеребряным электродом и измеряют э. д. с.

**Обработка результатов эксперимента.** По калибровочному графику определяют концентрацию не связанных в комплекс бромид-ионов.

Расчет константы нестойкости для растворов № 1, 3 и 5 производят по уравнению (9.39), а для растворов № 2, 4 и 6 — по уравнению (9.40).

Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу 42.

Т а б л и ц а 42

Температура 25°C

Раствор	Концентрация, $c_K$ , моль/дм <sup>3</sup>	Введено $KBr$ $c_{Br}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$E$ , мВ	$[Br^-]$ , моль/дм <sup>3</sup>	$k_{Br}$
1	$1 \cdot 10^{-2}$	—			
2	$1 \cdot 10^{-2}$	0,02			
3	$5 \cdot 10^{-3}$	—			
4	$5 \cdot 10^{-3}$	0,01			
5	$2 \cdot 10^{-3}$	—			
6	$2 \cdot 10^{-3}$	0,01			

**Содержание отчета.**

1. Краткое изложение теоретических основ.
2. Калибровочный график.
3. Таблица экспериментальных данных.
4. Вывод по результатам работы.

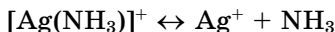
*Работа 4.*

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
СОСТАВА И КОНСТАНТ НЕСТОЙКОСТИ  
АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА**

**Цели работы:** ознакомление с методом Бьеррума и определение ступенчатых констант нестойкости аммиаков серебра (I).

**КРАТКИЕ  
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

Процессы вторичной диссоциации комплексных соединений являются ступенчатыми и обратимыми. В частности, в водных растворах, содержащих ионы диаммин-серебра (I), устанавливаются равновесия (молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  для простоты опущены):



Константы соответствующих равновесий называют *последовательными* или *ступенчатыми константами нестойкости*:

$$k_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}, \quad (9.41)$$

$$k_1 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}. \quad (9.42)$$

В числителе соответствующего выражения стоит произведение равновесных концентраций продуктов распада комплекса, а в знаменателе равновесная концентрация исходного комплексного иона.

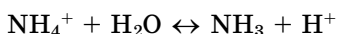
Произведение ступенчатых констант нестойкости называется *общей константой нестойкости*:

$$K_{\text{общ}} = k_1 \cdot k_2 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}. \quad (9.43)$$

Величина константы нестойкости является количественной мерой прочности комплекса в растворе: чем меньше значение ступенчатой или общей константы нестойкости, тем прочнее комплекс.

Значения констант нестойкости могут быть найдены различными физико-химическими методами. В данной работе применяется метод Я. Бьеррума, основанный на потенциометрическом титровании раствора нитрата аммония, содержащего соль серебра, аммиаком.

Нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , как соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой, в водных растворах подвергается частичному гидролизу:



Константа гидролиза:

$$K_{\Gamma, \text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad (9.44)$$

Если концентрация ионов аммония велика и постоянна, то

$$[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+] = K_{\Gamma, \text{NH}_4^+} \cdot [\text{NH}_4^+] = \text{const.}$$

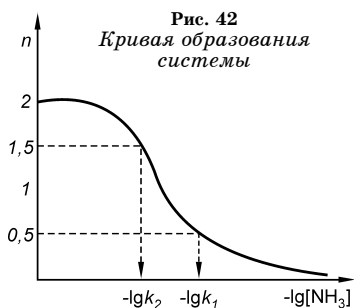
Таким образом, измерив pH, можно определить концентрацию свободного, не связанного в комплекс аммиака в растворе.

Исследование состоит из двух этапов.

*I этап, предварительный.* К раствору нитрата аммония, не содержащему ионов серебра, добавляют определенными порциями раствор аммиака и измеряют pH. Строят градуировочный график в координатах «pH– $[\text{NH}_3]$ ».

*II этап.* Аммиак добавляют к раствору нитрата аммония, содержащему соль серебра. Измеряют pH и по градуировочному графику находят  $[\text{NH}_3]$  — концентрацию аммиака, не связанного с ионами  $\text{Ag}^+$ .

Зная концентрацию добавленного аммиака  $c_{\text{NH}_3}$ , концентрацию свободного аммиака  $[\text{NH}_3]$  и концентрацию ионов металла в растворе  $c_{\text{Ag}}$ , находят среднее число молекул аммиака, связанных с одним ионом металла:



$$\bar{n} = \frac{c_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_3]}{c_{\text{Ag}}} \quad (9.45)$$

Строят график в координатах « $\bar{n} - (-\lg[\text{NH}_3])$ », называемый *кривой образования системы*.

По кривой образования можно определить ориентировочные значения констант нестойкости. Если значение

$\bar{n} = 0,5$ , это означает, что в среднем каждый ион  $\text{Ag}^+$  связан с 0,5 молекул  $\text{NH}_3$ , т. е. половина имеющегося в растворе серебра представляет собой комплекс  $[\text{AgNH}_3]^+$ , а остальное серебро — в виде  $\text{Ag}^+$ . Значит, в этой точке  $[\text{AgNH}_3^+] = [\text{Ag}^+]$  и по уравнению (9.42)  $k_1 = [\text{NH}_3]$  или  $-\lg k_1 = \lg[\text{NH}_3]$  при  $\bar{n} = 0,5$ .

Точно так же при  $\bar{n} = 1,5$   $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{AgNH}_3^+]$  и согласно уравнению (9.41),  $k_2 = [\text{NH}_3]$  или  $-\lg k_2 = -\lg[\text{NH}_3]$ .

Далее находят значение общей константы нестойкости  $K_{\text{общ}} = k_1 \cdot k_2$ .

**Приборы и реактивы:** рН-метр (2 шт.), магнитная мешалка (2 шт.), 4 бюретки на 25 см<sup>3</sup>, 2 химических стакана на 100 см<sup>3</sup>, аммиак концентрированный, 2 конические колбы на 100 см<sup>3</sup>, фенолфталеин, дистиллированная вода, раствор  $\text{HNO}_3$   $c = 1$  моль/дм<sup>3</sup>, 4 мерные колбы на 50 см<sup>3</sup>, раствор  $\text{AgNO}_3$   $c = 0,25$  моль/дм<sup>3</sup>, раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $c = 2$  моль/дм<sup>3</sup> (200 см<sup>3</sup>), 3 пипетки на 1 мл и 3 пипетки на 2 см<sup>3</sup>, 2 цилиндра на 50 см<sup>3</sup>, фильтровальная бумага, миллиметровая бумага.

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

**1. Приготовление и титрование раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ .** Определяют концентрацию исходного раствора аммиака путем титрования азотной кислотой, концентрация которой 1 моль/дм<sup>3</sup>, с использованием индикатора — фенолфталеина.

$$c_{\text{NH}_3\text{исх}} = \frac{c_{\text{кислоты}} \cdot V_{\text{экв}}}{V_{\text{ал.ч}}},$$

где  $c_{\text{кислоты}}$  — молярная концентрация кислоты;  $V_{\text{экв}}$  — объем кислоты, пошедший на титрование,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{ал.ч}}$  — объем исходного раствора аммиака, взятый на титрование,  $\text{см}^3$ .

Готовят раствор аммиака молярной концентрации  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  путем разбавления исходного раствора аммиака. Объем исходного раствора аммиака ( $V_{\text{исх}}$ ), взятого для приготовления раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  заданной концентрации ( $c_{\text{пригот}}$ ), рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{исх}} = \frac{c_{\text{пригот}} \cdot V_{\text{пригот}}}{c_{\text{исх}}}. \quad (9.46)$$

**2. Титрование аммиаком раствора нитрата аммония**  $c = 2 \text{ моль/дм}^3$ . В химический стакан на  $100 \text{ см}^3$  наливают  $50 \text{ см}^3$  раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $c = 2 \text{ моль/дм}^3$ . Стакан с раствором соли помещают на магнитную мешалку. В раствор погружают стеклянный и хлорсеребряный электроды и при непрерывном перемешивании содержимого титруют раствор нитрата аммония приготовленным раствором аммиака  $c = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ , приливая порциями по  $0,1 \text{ см}^3$   $\text{NH}_4\text{OH}$  до  $\text{pH} = 7,4$ . Результаты измерений  $\text{pH}$  вносят в таблицу 43.

Таблица 43

**Титрование раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  раствором аммиака**  
 $c(\text{NH}_3) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$

$V_{(\text{NH}_3)}, \text{мл}$	0	0,1	0,2	0,3	...	
$[\text{NH}_3], \text{моль/дм}^3$						
$\text{pH}$						

Если величина  $\text{pH}$  при добавлении очередной порции аммиака будет изменяться незначительно, то объем добавляемого  $\text{NH}_4\text{OH}$  можно увеличить до  $0,5 \text{ см}^3$ .

Поскольку в данном случае в растворе отсутствуют ионы металла-комплексобразователя, концентрация свободного аммиака  $[\text{NH}_3]$  в растворе равна концентрации добавленного  $\text{NH}_4\text{OH}$ , которую рассчитывают по формуле:

$$[\text{NH}_3] = \frac{c_{\text{NH}_3} \cdot V_{\text{NH}_3}}{50 + V_{\text{NH}_3}}. \quad (9.47)$$



Результаты расчета вносят в таблицу 43. По результатам титрования строят градуировочный график в координатах «рН-[NH<sub>3</sub>]».

**3. Титрование раствора AgNO<sub>3</sub> раствором аммиака.** Готовят раствор нитрата серебра молярной концентрации: для первого варианта  $c(\text{AgNO}_3)_{\text{исх}} = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup> и для второго варианта —  $c(\text{AgNO}_3)_{\text{исх}} = 0,005$  моль/дм<sup>3</sup>. Для этого в химический стакан на 100 см<sup>3</sup> наливают 48 см<sup>3</sup> раствора NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>  $c = 2$  моль/дм<sup>3</sup> — для первого варианта и 49 см<sup>3</sup> раствора NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>  $c = 2$  моль/дм<sup>3</sup> — для второго варианта, и приливают 2 см<sup>3</sup> раствора AgNO<sub>3</sub> молярной концентрации 0,25 моль/дм<sup>3</sup> — для первого варианта и 1 см<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub> той же концентрации — для второго варианта.

Путем разбавления исходного раствора аммиака готовят рабочий раствор NH<sub>4</sub>OH молярной концентрации  $c(\text{NH}_3)_{\text{раб}} = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> — для первого варианта и  $c(\text{NH}_3)_{\text{раб}} = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup> — для второго варианта. Объем исходного раствора аммиака, необходимый для приготовления раствора NH<sub>4</sub>OH, рассчитывают по формуле (9.46).

Раствор нитрата серебра помещают на магнитную мешалку. В раствор погружают стеклянный и хлорсеребряный электроды и при непрерывном перемешивании титруют раствор AgNO<sub>3</sub> приготовленным раствором аммиака, добавляя порциями по 0,5 мл NH<sub>4</sub>OH до рН = 7,4. Результаты измерений рН раствора заносят в таблицу 44.

**4. Обработка экспериментальных данных.** Учитывая разбавление раствора при титровании, рассчитывают общую концентрацию добавленного аммиака:

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{c_{\text{NH}_3\text{раб}} \cdot V_{\text{NH}_3}}{50 + V_{\text{NH}_3}} \quad (9.48)$$

и концентрацию ионов металла в растворе:

$$c_{\text{Ag}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3\text{исх}} \cdot 50}{50 + V_{\text{NH}_3}}. \quad (9.49)$$

Результаты расчетов вносят в таблицу 44.

Концентрацию свободного аммиака [NH<sub>3</sub>] для заданного значения рН раствора находят по градуировочному графику. Значения [NH<sub>3</sub>] и -lg[NH<sub>3</sub>] записывают в таб-

Т а б л и ц а 44

$V_{(NH_3)},$ мл	$pH$	$c(NH_3),$ моль/дм <sup>3</sup>	$[NH_3],$ моль/дм <sup>3</sup>	$c(AgNO_3),$ моль/дм <sup>3</sup>	$\bar{n}$	$-\lg[NH_3]$
0						
0,5						
1						
1,5						
...						
...						

лицу 43. Рассчитывают значения  $\bar{n}$  по формуле (9.45) и строят кривую образования системы.

Значения ступенчатых констант нестойкости определяют графически по кривой образования (см. рис. 42), находят общую константу нестойкости. Сравнивают значения  $-\lg k_1$  и  $-\lg k_2$  обоих вариантов со справочными значениями  $-\lg k_1$  и  $-\lg k_2$ . Записывают выводы по работе.

#### Содержание отчета.

1. Изложение кратких теоретических положений.
2. Краткое описание методики эксперимента.
3. Заполненные таблицы и графики на миллиметровой бумаге.
4. Выводы по работе.

#### Работа 5.

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЦИТРАТНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА (III)

**Цель работы:** ознакомление с методикой спектрофотометрического исследования комплексообразования.

#### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В основе настоящего исследования лежит метод изолярированных серий, суть которого была изложена в теоретической части.

Готовят отдельно растворы компонентов комплекса (соли железа и цитрата натрия) одинаковой концентрации. Смешивая эти растворы в разных объемных отношениях, получают серию растворов, в которых отношение

компонентов различно, а общая молярная концентрация одинакова. В качестве аналитического сигнала в данной работе выбрана оптическая плотность раствора. Измеряют оптическую плотность всех растворов при длине волны, отвечающей максимуму поглощения.

Находят экспериментально коэффициенты поглощения каждого из компонентов и рассчитывают, какой была бы оптическая плотность каждого из смешанных растворов, если бы комплексообразование отсутствовало. Вычисляют для каждого раствора разность между измеренной оптической плотностью и вычисленной при условии отсутствия комплексообразования. Молярное отношение компонентов в растворе, где эта разность максимальна, отвечает составу комплекса.

**Приборы и реактивы:** спектрофотометр, кюветы, колбы емкостью 25 см<sup>3</sup> — 16 шт., пипетки емкостью 1, 2 и 5 см<sup>3</sup>, исходные водные растворы: FeCl<sub>3</sub> — 1·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>; цитрат натрия — 1·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>, дистиллированная вода.

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

**Приготовление растворов** производится в соответствии с таблицей 45.

Т а б л и ц а 45

№ раствора	FeCl <sub>3</sub> , см <sup>3</sup>	Цитрат натрия, см <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O	№ раствора	FeCl <sub>3</sub> , см <sup>3</sup>	Цитрат натрия, см <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O
1	2	18	—	9	18	2	—
2	4	16	—	10	20	0	—
3	6	14	—	11	8	—	12
4	8	12	—	12	12	—	8
5	10	10	—	13	16	—	4
6	12	8	—	14	—	8	12
7	14	6	—	15	—	12	8
8	16	4	—	16	—	16	4

### Измерения оптической плотности.

1. Для двух растворов — № 3 и № 6 — снимают спектр поглощения в интервале от 400 до 600 мкм (через 20 мкм).

Определяют  $\lambda_{\max}$  — длину волны, соответствующую максимальному поглощению света.

2. Измеряют оптическую плотность всех растворов при  $\lambda_{\max}$ .

#### ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Исходя из оптических плотностей растворов, содержащих только хлорид железа (III) (растворы № 11–13), рассчитывают коэффициент поглощения  $k_\lambda$  и берут среднее значение (табл. 45).

$$k_\lambda = \frac{D}{cd},$$

где  $d$  — толщина кюветы.

Аналогичным путем на основании измерений оптических плотностей растворов № 14–16 находят коэффициент поглощения растворов цитрата натрия (табл. 46).

Зная коэффициенты поглощения и состав каждого из смешанных растворов (№ 1–9), рассчитывают, какую оптическую плотность имел бы каждый раствор при отсутствии комплексообразования ( $D_{\text{теор}}$ ):

$$D_{\text{теор}} = (k_{\lambda,1} \cdot c_1 + k_{\lambda,2} \cdot c_2) \cdot d,$$

где  $k_{\lambda,1}$  и  $c_1$  — коэффициент поглощения и молярная концентрация  $\text{FeCl}_3$ ;  $k_{\lambda,2}$ ,  $c_2$  — коэффициент поглощения и молярная концентрация цитрата натрия.

Рассчитывают для каждого раствора разность между измеренной оптической плотностью ( $D_{\text{изм}}$ ) и вычисленной ( $D_{\text{теор}}$ )  $\Delta D$ .

Т а б л и ц а 46

#### Определение коэффициентов поглощения

№ раствора	11	12	13	14	15	16
Вещество	хлорид железа (III)			цитрат натрия		
Концентрация, моль/дм <sup>3</sup>						
$D_{\text{изм}}$						
$k_\lambda$						
$k_\lambda$ , среднее						

Т а б л и ц а 47

№ раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Мольное отношение $\text{Cit:Fe}$ в растворе	9:1	4:1	2,3:1	1,5:1	1:1	0,7:1	0,4:1	0,25:1	0.1:1
Оптическая плотность измеренная, $D_{\text{изм}}$									
Оптическая плотность вычисленная, $D_{\text{теор}}$									
$\Delta D = D_{\text{изм}} - D_{\text{теор}}$									

Строят график в координатах « $\Delta D$ –мольный состав раствора». По графику определяют состав образующегося комплекса.

Измеренные значения оптической плотности  $D_{\text{изм}}$  и результаты расчетов для всех смешанных растворов вносят в таблицу 47.

#### Содержание отчета.

1. Наименование и цель работы.
2. Краткие теоретические положения.
3. Методика выполнения работы.
4. Заполненные таблицы.
5. График « $\Delta D$ –мольное отношение».
6. Вывод.

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие процессы характеризуют величины последовательных и общей констант нестойкости?
2. Чем объяснить, что соединение  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  в водном растворе является слабой кислотой?
3. Почему аммиак и органические амины в свободном состоянии являются основаниями, а находясь во внутренней сфере координационных соединений проявляют кислотные свойства?
4. От каких факторов зависит способность лигандов к кислотной диссоциации?
5. Каковы причины влияния комплексообразования на окислительные свойства металлов?

6. Какие процессы можно изучать методами кондуктометрии?
7. Электропроводность  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> раствора  $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ , измеренная в кондуктометрической ячейке, постоянная которой равна  $0,42 \text{ см}^{-1}$ , составляет  $0,000568 \text{ См}$ . Напишите координационную формулу этого комплексного соединения.
8. Как можно кондуктометрическим методом определить состав внутренней сферы комплекса?
9. В каких случаях можно кондуктометрически определить константу нестойкости комплекса?
10. Каким образом можно кондуктометрическим методом исследовать кинетику реакции?
11. Перечислите потенциометрические методы, которые могут быть использованы для изучения процесса комплексообразования.
12. Какую информацию о комплексе можно получить, измеряя э. д. с. цепей с электродами первого рода?
13. При каких исследованиях комплексообразования применяется стеклянный электрод?
14. В чем состоит сущность метода Бьеррума?
15. Какие исследования можно проводить с использованием электродов второго рода?
16. Что называется функцией образования, для чего она применяется?
17. В каких случаях можно потенциометрическим методом определить состав внешней сферы комплекса?
18. При каких исследованиях комплексообразования могут быть использованы ионселективные электроды?
19. Какие свойства координационных соединений можно исследовать с помощью платинового электрода?
20. В чем состоят основные принципы применения спектрофотометрии для исследования комплексообразования?
21. Как определяют состав комплекса методом изомолярных серий?
22. Как можно спектрофотометрически определить константу нестойкости комплекса?
23. Что представляет собой диаграмма Вернера–Миолати?



## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

*Гельфман М. И., Юстратов В. П.* Химия. СПб.: Лань, 2000. 480 с.

Краткий справочник физико-химических величин. 10 изд., испр. и доп. / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. СПб.: ГП «Иван Федоров», 2002. 240 с.

*Мушкамбаров Н. Н.* Физическая и коллоидная химия: Курс лекций. М.: ГЭОТАРД-МЭД, 2001. 384 с.

Практические работы по физической химии / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. Л.: Химия, 1982.

*Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. М.: Высшая школа, 1973. 487 с.



## ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

### Глава 2.

7. 17,55 кДж/моль. 8. 101,043 кДж/моль.  
9. 107,68 кДж/моль. 10. -115,776 кДж/моль.  
11. -21,04 кДж/моль. 12. 1,24°. 13. -590 179 кДж.  
14. -2141 кДж. 15. 124 кДж/моль. 16. 655 кДж/моль.  
19. а) +22 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. б) -28,02 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.  
в) -94,21 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. г) -2,566 Дж·К<sup>-1</sup>.  
21. а) уменьшится на 1,58 кДж; б) уменьшится  
на 1,98 кДж. в) увеличится на 1,04 кДж. г) увеличится  
на 0,58 кДж. 23. 2500 К. 24. 40 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.  
26. 2,6·10<sup>4</sup>. 27. 11,89 кДж/моль. 29. 40 кДж/моль.

### Глава 3.

8. 92,51 мм рт. ст. 9. 28,54 кДж·моль<sup>-1</sup>. 10. 0,578.  
11. 47,1 кДж·моль<sup>-1</sup>. 12. 100,17°C. 13. 62 г/моль.  
14. 0,375. 15. 3,33 г; 3,75 г. 16. 180 г/моль.  
17. 10,06%. 30. 5,0.

### Глава 4.

11. 0,41 см<sup>-1</sup>. 12. 11,89 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>.  
13. 11,89 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. 14. 390 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>.  
15. 151 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. 16. 7,35·10<sup>-2</sup>; 5,8·10<sup>-4</sup>. 17. 2,53·10<sup>-7</sup>.  
18. 30,39 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. 19. 1,82·10<sup>-5</sup>. 20. 4,27·10<sup>-6</sup>.  
21. 1,7·10<sup>-10</sup>.

### Глава 5.

9. 3,0. 10. 0,712 В. 13. 0,70 В. 16. 0,059 В.  
18. 7,6·10<sup>8</sup>; 4,17·10<sup>17</sup>; 6,76·10<sup>7</sup>. 20. 0,451 В.  
21. 1,5·10<sup>-10</sup>. 24. -94,57 кДж/моль.  
25. -105,25 кДж/моль.

### Глава 6.

23. 0,004 моль/дм<sup>3</sup>·мин. 24. 166,7 кДж/моль.  
25. 3,75 мин. 26. 0,08 моль/дм<sup>3</sup>. 27. 6,64 лет. 28. 312,7 К.  
29. 2,27 мин. 30. 32,07 мин. 31. 8,15·10<sup>-3</sup> дм<sup>3</sup>/моль·мин.  
32. 53,08 кДж/моль. 33. 131,50 кДж/моль. 34. 6,14 сек.  
35. 291,4 К.

### Глава 7.

9. 36,2%; 63,8%





## ПРИЛОЖЕНИЕ

Т а б л и ц а 1

Константы диссоциации слабых кислот и оснований при 25°C

<i>Кислота</i>	<i>K<sub>a</sub></i>
Фтороводородная HF	$6,7 \cdot 10^{-4}$
Хлорноватистая HClO	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Бромноватистая HBrO	$2,0 \cdot 10^{-9}$
Сероводородная H <sub>2</sub> S	$1,1 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-14}$
Сернистая H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1,7 \cdot 10^{-2}$
	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Азотистая HNO <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Фосфорная H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	$2,0 \cdot 10^{-7}$
	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Циановодородная HCN	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Угольная H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4,4 \cdot 10^{-7}$
	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Уксусная CH <sub>3</sub> COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Муравьиная HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Бензойная C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$
Фенол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$
<i>Основание</i>	<i>K<sub>b</sub></i>
Анилин C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	$3,8 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид аммония NH <sub>4</sub> OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Гидразин N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Пиридин C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	$1,7 \cdot 10^{-9}$
Метиламин CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	$6,7 \cdot 10^{-4}$
Этиламин C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	$4,38 \cdot 10^{-4}$
Диметиламин (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Триметиламин (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	$5,4 \cdot 10^{-5}$

Т а б л и ц а 2

**Удельная электрическая проводимость KCl**

<i>Концентрация, моль-дм<sup>-3</sup></i>	<i>N, См·м<sup>-1</sup>, при температуре 0°С</i>						
	<i>0</i>	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>20</i>	<i>25</i>	<i>30</i>
0,01	0,0776	0,0896	0,1020	0,1147	0,1278	0,1413	0,1552
0,02	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2501	0,2765	0,3036
0,1	0,7150	0,8220	0,9330	1,0480	1,1670	1,2880	1,4120
1,0	6,5410	7,4140	8,3190	9,2520	10,2070	11,1800	—

Т а б л и ц а 3

**Предельные подвижности ионов  
(См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>) при 25°С**

<i>Катион</i>	<i>λ<sub>0,+</sub></i>	<i>Анион</i>	<i>λ<sub>0,-</sub></i>
H <sup>+</sup>	349,8	OH <sup>-</sup>	198,0
K <sup>+</sup>	73,5	I <sup>-</sup>	76,8
Na <sup>+</sup>	50,1	Br <sup>-</sup>	78,4
Li <sup>+</sup>	38,7	Cl <sup>-</sup>	76,3
Ag <sup>+</sup>	61,9	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,4
Ba <sup>2+</sup>	127,2	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9
Ca <sup>2+</sup>	119,0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	160,0
Mg <sup>2+</sup>	106,1	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	297,0
Al <sup>3+</sup>	189,0	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	444,0
Fe <sup>3+</sup>	204,0		

Т а б л и ц а 4

**Интегральные теплоты растворения KCl  
в воде при 25°С**

	Моляльность раствора <i>b</i> , моль/кг H <sub>2</sub> O											
	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	2,0	3,0	
ΔH <sub>раств.</sub> , кДж/моль	17,39	17,44	17,51	17,55	17,57	17,55	17,50	17,43	17,28	16,72	16,17	

Т а б л и ц а 5

**Средние ионные коэффициенты активности электролитов  
в водных растворах при 25°C**

Электро- лит	Концентрация $b$ , моль/кг $H_2O$							
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
$AgNO_3$		0,90	0,86	0,79	0,73	0,66	0,54	0,43
$CuSO_4$	0,74	0,44	0,32	0,22	0,15	0,10	0,06	0,04
$H_2SO_4$		0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132
$KCl$		0,90	0,87	0,82	0,77	0,72	0,65	0,60
$ZnSO_4$	0,70	0,39	0,30	0,20	0,15	0,10	0,06	0,04

Т а б л и ц а 6

**Стандартные электродные потенциалы  $E^0$   
в водных растворах при 25°C**

Электрод	Реакция	$E^0$ , В
Электроды, обратимые относительно катиона		
$Zn^{2+}$ , Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,763
$Ni^{2+}$ , Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,24
$H^+$ , $H_{2(r)}(Pt)$	$2H^+ + 2e \rightarrow H_{2(r)}(Pt)$	0,0
$Cu^{2+}$ , Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,337
$Ag^+$ , Ag	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,799
Электроды второго рода		
Ag, $AgCl, Cl^-$	$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$	0,222
Hg, $Hg_2Cl_2, Cl^-$	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0,268
Окислительно-восстановительные электроды		
$Cu^{2+}$ , $Cu^+(Pt)$	$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$	0,153
$NO_3^-$ , $NO_2^-, OH^-(Pt)$	$NO_3^- + H_2O + 2e \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	0,01

Т а б л и ц а 7

**Универсальная буферная смесь Бриттона\***

<i>pH</i>	<i>x</i>	<i>pH</i>	<i>x</i>	<i>pH</i>	<i>x</i>
1,81	0	5,02	35,0	9,15	70,0
1,89	2,5	5,33	37,5	9,37	72,5
1,98	5,0	5,72	40,0	9,62	75,0
2,09	7,5	6,09	42,5	9,91	77,5
2,21	10,0	6,37	45,0	10,38	80,0
2,36	12,5	6,59	47,5	10,88	82,5
2,56	15,0	6,80	50,0	11,20	85,0
2,87	17,5	7,00	52,5	11,40	87,5
3,29	20,0	7,24	55,0	11,58	90,0
3,78	22,5	7,54	57,5	11,70	92,5
4,10	25,0	7,96	60,0	11,82	95,0
4,35	27,5	8,36	62,5	11,92	97,5
4,56	30,0	8,69	65,0	11,98	100,0
4,78	32,5	8,95	67,5		

\* Готовится раствор, содержащий фосфорную, уксусную и борную кислоты, концентрации 0,04 моль/дм<sup>3</sup> относительно каждой из них. Для получения буферного раствора требуемого значения pH к 100 см<sup>3</sup> смеси прилить *x* см<sup>3</sup> 0,2 моль/дм<sup>3</sup> раствора NaOH.



# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	3
<i>Глава первая. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА . .</i>	<i>5</i>
Приближенные величины и действия с ними . . . . .	5
Ошибки измерений . . . . .	7
Элементарная математическая обработка результатов измерений . . . . .	9
Графическое изображение экспериментальных данных . . . . .	12
Содержание отчета . . . . .	14
<i>Глава вторая. ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ . . . . .</i>	<i>17</i>
<b>Теоретическая часть . . . . .</b>	<b>17</b>
Основы термодинамики . . . . .	17
Термохимия. Тепловые эффекты химических реакций . . . . .	27
<b>Экспериментальная часть . . . . .</b>	<b>33</b>
Определение теплоемкости калориметрической установки . . . . .	33
Работа 1. Определение теплоты растворения соли . . . . .	36
Работа 2. Определение теплоты нейтрализации . . . . .	38
Работа 3. Определение теплоты нейтрализации слабой кислоты сильным основанием . . . . .	41
Работа 4. Определение теплоты образования кристаллогидрата . . . . .	42
<i>Глава третья. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ . . . . .</i>	<i>49</i>
<b>Теоретическая часть . . . . .</b>	<b>49</b>
Основные понятия и определения . . . . .	49
Однокомпонентные системы ( $K = 1$ ) . . . . .	51
Двухкомпонентные системы ( $K = 2$ ) . . . . .	57
Жидкие трехкомпонентные системы . . . . .	79
<b>Экспериментальная часть . . . . .</b>	<b>81</b>
Работа 1. Криоскопия . . . . .	81
Работа 2. Определение теплоты испарения жидкости . . . . .	87
Работа 3. Термический анализ . . . . .	91
Работа 4. Определение коэффициента распределения . . . . .	92

*Глава четвертая. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ*

РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ .....	98
<b>Теоретическая часть</b> .....	98
Движение ионов в электрическом поле .....	98
Удельная электрическая проводимость .....	101
Молярная электрическая проводимость .....	102
<b>Экспериментальная часть</b> .....	106
<b>Работа 1.</b> Измерения электрической проводимости растворов слабых электролитов .....	106
<b>Работа 2.</b> Измерение электрической проводимости растворов сильных электролитов .....	109
<b>Работа 3.</b> Определение произведения растворимости труднорастворимой соли .....	110
<b>Работа 4.</b> Кондуктометрическое титрование .....	112

*Глава пятая. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ* .....

<b>Теоретическая часть</b> .....	117
Возникновение скачка потенциала на границе фаз .....	117
Скачок потенциала на границе металл/раствор .....	118
Гальванический элемент .....	119
Токообразующая реакция. Уравнение Нернста .....	119
Вычисление термодинамических параметров токообразующей реакции .....	122
Электродные потенциалы .....	123
Классификация обратимых электродов .....	125
Измерение электродвижущих сил .....	131
Ионометрия .....	133
Потенциометрическое титрование .....	136
<b>Экспериментальная часть</b> .....	139
<b>Работа 1.</b> Измерение э. д. с. гальванических элементов ...	139
<b>Работа 2.</b> Определение произведения растворимости труднорастворимой соли .....	145
<b>Работа 3.</b> Определение pH при помощи стеклянного электрода .....	147
<b>Работа 4.</b> Определение активности катионов меди (II) в растворе .....	148
<b>Работа 5.</b> Потенциометрическое титрование .....	150

*Глава шестая. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА* .....

<b>Теоретическая часть</b> .....	155
Зависимость скорости реакции от концентрации .....	158
<b>Экспериментальная часть</b> .....	167
<b>Работа 1.</b> Изучение скорости разложения муравьиной кислоты в кислой среде .....	167
<b>Работа 2.</b> Изучение кинетики каталитического разложения пероксида водорода ....	169
<b>Работа 3.</b> Изучение кинетики окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода .....	173
<b>Работа 4.</b> Изучение кинетики реакции гидролиза сахарозы ..	176

<i>Глава седьмая. РЕФРАКЦИЯ</i> . . . . .	184
<b>Теоретическая часть</b> . . . . .	184
<b>Экспериментальная часть</b> . . . . .	188
<b>Работа 1.</b> Определение структурной формулы вещества . . .	188
<b>Работа 2.</b> Определение состава бинарного раствора рефрактометрическим методом . . . . .	191
<i>Глава восьмая. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ</i> . . . . .	194
<b>Теоретическая часть</b> . . . . .	194
Сущность спектрофотометрии . . . . .	194
<b>Экспериментальная часть</b> . . . . .	197
<b>Работа 1.</b> Определение области применимости закона Ламберта–Бера–Бугера . . . . .	197
<b>Работа 2.</b> Определение константы диссоциации кисотно-основного индикатора . . . . .	199
<i>Глава девятая. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ     КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ</i> . . . . .	204
<b>Теоретическая часть</b> . . . . .	204
Координационные соединения . . . . .	204
Физико-химические методы исследования комплексообразования . . . . .	212
<b>Экспериментальная часть</b> . . . . .	224
<b>Работа 1.</b> Исследование первичной диссоциации координационных соединений . . . . .	224
<b>Работа 2.</b> Определение состава и константы нестойкости тартратного комплекса никеля . . . . .	226
<b>Работа 3.</b> Потенциометрическое исследование диссоциации бромидных комплексов . . . . .	232
<b>Работа 4.</b> Потенциометрическое определение состава и констант нестойкости аммиачных комплексов серебра . . . . .	236
<b>Работа 5.</b> Спектрофотометрическое исследование состава цитратного комплекса железа (III) . . . . .	241
<b>Рекомендуемая литература</b> . . . . .	246
<b>Ответы на задачи</b> . . . . .	247
<b>Приложение</b> . . . . .	248

# **ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

*Под редакцией  
М. И. Гельфмана*

Генеральный директор *А. Л. Кноп*  
Директор издательства *О. В. Смирнова*  
Художественный редактор *С. Л. Шапиро*  
Редактор *О. П. Панайотти*  
Корректоры *И. А. Короткова, А. К. Райхчин*  
Подготовка иллюстраций *У. А. Елькина*  
Верстальщик *С. Ю. Малахов*  
Выпускающие *Н. К. Белякова, О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97

Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.001665.03.02  
от 18.03.2002 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**

lan@lpbl.spb.ru

www.lanpbl.spb.ru

192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.

*Издательство:* тел.: (812)265-44-70;

pbl@lpbl.spb.ru

print@lpbl.spb.ru

*Торговый отдел:* 193029, Санкт-Петербург, ул. Крупской, 13,  
тел./факс: (812)567-54-93,  
тел.: (812)567-85-78, (812)567-14-45, 567-85-82, 567-85-91;  
trade@lanpbl.spb.ru

*Филиал в Москве:*

109263, Москва, 7-я ул. Текстильщиков, 5,

тел.: (095)742-48-93;

lanmsk@gpress.ru

*Филиал в Краснодаре:*

350072, Краснодар, ул. Жлобы, 1/1, тел.: (8612)74-10-35.

Сдано в набор 01.10.03. Подписано в печать 28.04.04.

Бумага типографская. Гарнитура Школьная. Формат 84×108<sup>1/32</sup>.

Печать высокая. Усл. п. л. 13,44. Тираж 3000 экз.

Заказ №

Отпечатано с готовых диапозитивов  
в ФГУП Владимирская книжная типография.  
600000, г. Владимир, Октябрьский пр., д. 7