

В. Д. Мухачева, В. А. Полуэктова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Часть II

Белгород
2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Белгородский государственный технологический университет
им. В. Г. Шухова

В. Д. Мухачева, В. А. Полуэктова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть II

Лабораторный практикум

*Утверждено ученым советом университета в качестве учебного пособия
для студентов очной и заочной форм обучения направлений подготовки
18.03.01 – Химическая технология, 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие
процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии,
специальности 18.05.02 – Химическая технология материалов современной
энергетики*

Белгород
2021

УДК 544(076.5)

ББК 24.5

М92

Р е ц е н з е н т ы:

Доктор технических наук, профессор Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова
С.В. Свергузова

Кандидат химических наук, доцент Белгородского государственного национального исследовательского университета (НИУ «БелГУ») *Н.А. Глухарева*

Мухачева, В. Д.

М92 Физическая химия: в 2 ч.: ч. II. лабораторный практикум: учеб. пособие / В. Д. Мухачева, В. А. Полуэктова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2021. –115 с.

ISBN 978-5-361-00896-4 (ч.2)

ISBN 978-5-361-00894-0

Во второй части лабораторного практикума изложены основные понятия и уравнения электрохимии и химической кинетики. Дано описание закономерностей протекающих процессов, рассмотрены методы физико-химических измерений. Приведены схемы лабораторных установок, методики обработки результатов эксперимента.

Лабораторный практикум предназначен для студентов очной и заочной форм обучения направления подготовки 18.03.01 – Химическая технология, 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии и специальности 18.05.02 – Химическая технология материалов современной энергетики.

Данное издание публикуется в авторской редакции.

УДК 544(076.5)

ББК 24.5

ISBN 978-5-361-00896-4 (ч.2) © Белгородский государственный
ISBN 978-5-361-00894-0 технологический университет
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2021

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.....	7
I. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....	9
Лабораторная работа № 1. ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ	9
Лабораторная работа № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ И СТЕПЕНИ ДИССОЦИИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	21
Лабораторная работа № 3. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ	35
Лабораторная работа № 4. ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ЭЛЕМЕНТА ЯКОБИ – ДАНИЭЛЯ	40
Лабораторная работа № 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ	47
Лабораторная работа № 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ	56
Лабораторная работа № 7. ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА	62
Лабораторная работа № 8. ПОСТРОЕНИЕ БУФЕРНОЙ ДИАГРАММЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ 68 Лабораторная работа № 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ	72
II. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	78
Лабораторная работа № 10. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОМЫЛЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА ЩЕЛОЧЬЮ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	78
Лабораторная работа № 11. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ЙОДИРОВАНИЯ АЦЕТОНА	85

Лабораторная работа № 12. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛФТАЛЕИНА СО ЩЕЛОЧЬЮ ...	91
Лабораторная работа № 13. КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ И КАРБОНАТОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТАХ.....	98
Лабораторная работа № 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ.....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	109
ПРИЛОЖЕНИЯ	110
Приложение 1. Производные единицы системы СИ и некоторые физические величины.....	110
Приложение 2. Приставки для обозначения кратных и дольных величин СИ.....	111
Приложение 3. Предельная эквивалентная электропроводность ионов (λ_{∞} , Ом ⁻¹ ·(моль-эquiv) ⁻¹ ·см ²) в воде при 25°C и температурный коэффициент электропроводности.....	111
Приложение 4. Средние ионные коэффициенты (γ_{\pm}) для ионов в зависимости от ионной силы (I) раствора.....	112
Приложение 5. Стандартные электродные потенциалы при 25°C.....	113
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	114

ВВЕДЕНИЕ

Курс физической и коллоидной химии для студентов технологических специальностей является учебной дисциплиной, призванной подготовить фундамент для глубокого понимания специальных технологических дисциплин.

К главным задачам данной дисциплины можно отнести изучение и объяснение основных закономерностей, определяющих направленность процессов, скорость их протекания, влияния на них среды, примесей, излучения и т.д., условия получения максимального выхода необходимых продуктов.

С помощью экспериментальных исследований физическая и коллоидная химия обогащается новыми фактами, на базе которых делаются обобщения, разрабатываются теории. В свою очередь, выводы из теоретических положений требуют своего подтверждения на опыте.

Коллоидная химия – самостоятельная область физико-химической науки, изучающая процессы образования и разрушения дисперсных систем, а также их характерные свойства, связанные с поверхностными явлениями на границах раздела фаз в этих системах.

Хотя в значительной мере коллоидная химия остается наукой экспериментальной и практическая часть в изучении ее является столь же необходимой, как и теоретическая, она уже давно перестала быть описательной. Большинство ее разделов имеет строгие физические модели и математический аппарат. В связи с этим для понимания коллоидной науки необходимо знание студентами курсов физической химии, физики и математики.

Коллоидная химия изучает условия образования, устойчивости и коагуляции коллоидных систем, поверхностные и электрические явления, образование и свойства стабилизирующих межфазных слоев и пленок, структурированных дисперсных систем и т.д.

Работая в физико-химической лаборатории, студент знакомится с методами и приемами, соблюдение которых позволяет правильно поставить опыт и получить реальные сведения о веществе или о закономерностях физико-химического процесса.

Описаниям конкретных лабораторных работ предшествуют краткие теоретические сведения, которые позволяют понять смысл работы и ее назначение. Выполняя экспериментальные исследования в лаборатории, студент знакомится с устройством и принципом работы

различных приборов, получает практические навыки проведения расчетов по обработке экспериментальных данных, учится приемам безопасной работы с веществами и оборудованием в физико-химической лаборатории.

Неотъемлемой частью современного лабораторного оборудования становится использование компьютера и соответствующего программного обеспечения, что позволяет совершенствовать технику эксперимента, ускорить получение экспериментальных данных и повысить степень их точности и надежности.

Лабораторный практикум содержит материалы к лабораторным работам по всем основным разделам химической термодинамики: термохимии, химическому и фазовому равновесию, растворам. Работы снабжены необходимыми справочными данными, вопросами для самоподготовки, задачами для самостоятельного решения.

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Требования безопасности перед началом работы

1. Перед выполнением лабораторной работы необходимо ознакомиться с физико-техническими свойствами применяемых и образующихся в процессе химической реакции веществ, а также с инструкциями и правилами по обращению с ними.

2. Рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке. На рабочем столе могут находиться только необходимые приборы и рабочая тетрадь.

Требования безопасности во время работы

1. Приступать к выполнению опыта лишь тогда, когда отчетливо уяснены его цель и задачи, когда обдуманы отдельные этапы выполнения опыта.

2. Работы с ядовитыми, летучими и едкими веществами производить только в вытяжном шкафу.

3. При всех работах соблюдать максимальную осторожность, помня, что неаккуратность и невнимательность могут повлечь несчастный случай.

4. Не наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью. Нагреваемую пробирку держать отверстием от себя, так как может произойти выброс жидкости. Прогреть содержимое по всей пробирке, а не только снизу.

5. После пользования реактивом его необходимо сразу ставить на место, чтобы не создавать беспорядка на рабочем месте и не перепутать реактивы при расстановке их в конце занятий.

6. При разбавлении концентрированной серной кислоты вливать кислоту в воду (а не наоборот) небольшими порциями при перемешивании.

7. Воспрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных электроприборов и горящих спиртовок или горелок.

8. Нюхать вещество следует, направляя пары к себе движением руки, а не вдыхая их полной грудью.

9. Нельзя употреблять для опытов вещество из банок, упаковок и капельниц без этикеток или с неразборчивыми надписями.

10. При попадании на кожу кислоты или щелочи необходимо промыть обожженное место большим количеством воды, а затем – при ожогах кислотой – 3 %-м раствором соды, а при ожогах щелочами –

1 %- м раствором борной кислоты.

11. При попадании реактива в глаза следует промыть их струей воды, а при отравлении газами – обеспечить пострадавшему приток свежего воздуха.

12. Во избежание отравлений категорически запрещается хранить и принимать пищу, курить в рабочих комнатах химических лабораторий.

13. Никаких веществ из лаборатории нельзя брать домой.

14. После окончания работы нужно вымыть руки. *Обо всех нарушениях правил техники безопасности и непредвиденных ситуациях немедленно сообщать преподавателю.*

I. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия является разделом физической химии, в котором изучаются законы взаимодействия и взаимосвязи химических и электрических явлений. Электрохимия состоит из двух частей: теории растворов электролитов и термодинамики и кинетики электродных процессов, протекающих на границе раздела фаз (гетерофазные системы). *Теория растворов электролитов* занимается изучением как равновесных, так и не равновесных свойств однофазных систем.

Лабораторная работа № 1

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Цель работы: установить зависимость удельной и эквивалентной электропроводностей от концентрации раствора сильного электролита; вычислить молярную электропроводность, графически определить предельную эквивалентную электропроводность.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Общие сведения о растворах электролитов

Различают две основные группы проводников электрического тока: проводники первого рода, электрическая проводимость которых обусловлена электронами и проводники второго рода, обладающие ионной проводимостью, к последним, относятся электролиты. Таким образом, электролиты – это вещества, обладающие ионной проводимостью.

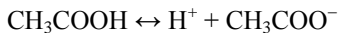
Растворы солей, кислот и оснований обладают способностью проводить электрический ток. Это свойство является наглядным подтверждением электролитической диссоциации, в результате которой нейтральные молекулы распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. В электрическом поле между двумя электродами, погруженными в раствор электролита, положительные ионы перемещаются в направлении *катода* – электрода, несущего отрицательный заряд. Отрицательно заряженные ионы движутся в противоположном направлении – к *аноду*, положительно заряженному электроду. Следовательно, электролиты – ионные проводники, в отличие от электронных проводников – металлов.

По способности к электролитической диссоциации электролиты условно разделяют на сильные и слабые.

Сильные электролиты в разбавленных растворах практически полностью диссоциированы на ионы.

Слабые электролиты в растворах диссоциированы лишь частично. Доля диссоциированных молекул от общего числа молекул электролита называется *степенью диссоциации*.

К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между ионами и молекулами, можно применить законы химического равновесия и записать выражение константы равновесия. Например, для диссоциации типичного слабого электролита – уксусной кислоты:

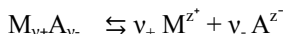


константа равновесия, выраженная через молярные концентрации реагентов (C_i) равна

$$K_C = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Константа равновесия реакции диссоциации слабого электролита называется *константой диссоциации* (K_d). Величина K_d зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры. Термодинамическая константа диссоциации, выраженная через активность ионов и молекул, не зависит от концентрации. Константа диссоциации характеризует способность данного электролита распадаться на ионы в растворе. Чем больше константа, тем полнее диссоциирует электролит в растворе.

Получим в наиболее общем виде выражение для константы диссоциации слабого электролита ($M_{v+}A_{v-}$) через его начальную концентрацию (C) и степень диссоциации (α), исходя из следующей схемы диссоциации, соответствующей суммарному равновесию:



Константа диссоциации этого суммарного процесса равна:

$$K_d = \frac{a_{M^{z+}}^{v_+} \cdot a_{A^{z-}}^{v_-}}{a_{M_{v+}A_{v-}}},$$

где a_i – равновесные активности компонентов. Выразим их через соответствующие коэффициенты активности (γ):

$$a_M^{z+} = C_M^{z+} \cdot \gamma_M^{z+} ; \quad a_A^{z-} = C_A^{z-} \cdot \gamma_A^{z-} ; \quad a_{Mv+Av-} = C \cdot \gamma$$

Для разбавленных растворов ($C \rightarrow 0$), $\gamma_i \rightarrow 1$, тогда $a_i = C_i$, где C_i – равновесные концентрации компонентов. В этом случае для начальной молярной концентрации электролита C_M (моль/л⁻³) равновесные концентрации компонентов с учетом степени диссоциации будут равны:

$$C_+ = C_{v+} \alpha; \quad C_- = C_{v-} \alpha; \quad C_{Mv+Av-} = C - C\alpha = C(1 - \alpha).$$

Следовательно, константа равновесия реакции диссоциации, выраженная через молярные концентрации реагентов (C_i) имеет вид:

$$K_\partial = \frac{(v_+ C \alpha)^{v_+} \cdot (v_- C \alpha)^{v_-}}{C(1-\alpha)} = \frac{C^{v_+-1} \alpha^{v_+} v_+^{v_+} v_-^{v_-}}{(1-\alpha)}.$$

Это уравнение для константы диссоциации выражает *закон разведения Оствальда*, который устанавливает взаимосвязь между константой диссоциации электролита, концентрацией раствора электролита и степенью его диссоциации. Константа диссоциации зависит от температуры, природы вещества и растворителя.

Для разбавленного раствора слабого бинарного электролита

$$K_\partial = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Если предположить, что в растворах слабых электролитов степень диссоциации стремится к нулю, а $(1 - \alpha) \approx 1$, то выражение константы диссоциации преобразуется к виду

$$K_\partial = C\alpha^2,$$

откуда получаем выражение для степени диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_\partial}{C}}$$

Таким образом, если концентрация раствора увеличивается, то степень диссоциации электролита будет снижаться (рис. 1.1).

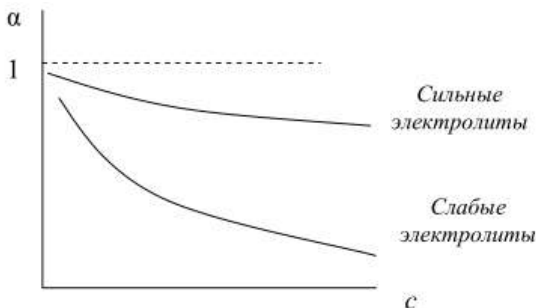


Рис. 1.1. Зависимость степени диссоциации от концентрации раствора электролита

Удельная электрическая проводимость растворов электролитов

Электрическая проводимость (электропроводность) K раствора – величина, обратная его сопротивлению R :

$$K = 1/R = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l},$$

где ρ – удельное сопротивление; S – площадь электродов; l – расстояние между электродами.

В системе СИ электропроводность измеряется в сименсах (1 См равен 1 Ом^{-1}).

Величина κ («каппа»), обратная удельному сопротивлению, называется *удельной электрической проводимостью* и представляет собой электропроводность объема раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 м^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

В системе СИ удельная электропроводность измеряется в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Используют также единицы $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Сопротивление раствора R электролита будет зависеть не только от его концентрации, площади электродов и расстояния между ними, но также от формы и взаимного расположения электродов, от объема раствора в сосуде. Это обусловлено таким распределением силовых линий в электрическом поле, при котором ток будет проходить не только через поверхность электродов, обращенных друг к другу, но и через некоторую часть их тыльной стороны (рис.1.2).

Если в процессе измерений величины l , S остаются постоянными, то

$$R = \rho \cdot k$$

Коэффициент пропорциональности $k = \frac{l}{S}$ называют *постоянной кондуктометрической ячейки*.

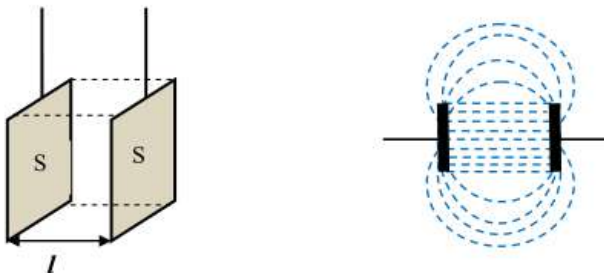


Рис. 1.2. Распределение силовых линий в электрическом поле между параллельными электродами

Постоянная кондуктометрической ячейки определяется в результате измерения электрического сопротивления раствора с известной удельной электрической проводимостью (обычно используют раствор KCl определенной концентрации) и рассчитывается по формуле:

$$k = \kappa_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}}$$

Удельная электропроводность зависит от температуры: при повышении температуры на 1 градус электропроводность увеличивается на 2% (из-за того, что в растворах сильных электролитов понижается вязкость раствора и уменьшается гидратация ионов, а у слабых электролитов — увеличивается степень диссоциации). Зависимость удельной электрической проводимости разбавленных растворов от температуры можно выразить уравнением:

$$\kappa_T = \kappa_{298} \cdot \left[1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2 \right],$$

где κ_{298} — удельная электропроводность при 298 K, α , β — температурные коэффициенты (справочные величины).

Молярная электрическая проводимость растворов электролитов

Молярная (эквивалентная) электропроводность – это электропроводность раствора, содержащего 1 моль или 1 моль-экв электролита, помещенного между параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Молярную электрическую проводимость выражают в $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, в системе СИ молярную электропроводность измеряют в $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

Удельная и молярная электрические проводимости связаны между собой соотношением:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} = \kappa \cdot V,$$

где C – молярная концентрация раствора, $\text{моль}/\text{м}^3$; $V = 1/C$ – разведение (или разбавление) раствора, $\text{м}^3/\text{моль}$; κ – удельная электрическая проводимость, $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$; λ – молярная электрическая проводимость раствора, $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

Если молярную концентрацию выражают в $\text{моль}/\text{л}$, а $[\kappa] = \text{См}/\text{см}$, то молярная электропроводность определяется по формуле:

$$\lambda = 1000\kappa/C.$$

Если концентрация выражена в моль-экв/л, то

$$\lambda_0 = 1000\kappa/C'.$$

Так как концентрация C и C' связаны уравнением $C' = zC$, где z – число моль-экв в 1 моль вещества, то:

$$\lambda = z\lambda_0.$$

Согласно определению эквивалентной электропроводности, между электродами при любой концентрации раствора находится 1 моль-экв растворенного электролита, поэтому изменение эквивалентной электропроводности при изменении концентрации раствора обусловлено изменением степени диссоциации (для слабых электролитов) или межмолекулярными взаимодействиями (для сильных электролитов).

Молярная электропроводность с уменьшением концентрации раствора увеличивается. При концентрации раствора, стремящейся к нулю, молярная электрическая проводимость стремится к некоторому предельному значению λ^∞ (рис.1.3). Эта величина называется *молярной*

электрической проводимостью при предельном разведении и определяется по закону Кольрауша.

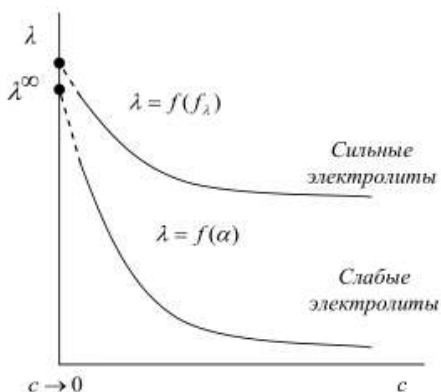


Рис. 1.3. Зависимость молярной электрической проводимости от концентрации раствора электролита

Закон Кольрауша (закон независимого движения ионов): молярная электрическая проводимость при предельном разведении равна сумме подвижностей ионов при предельном разведении.

$$\lambda^{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty}$$

где $\lambda_{+}^{\infty}, \lambda_{-}^{\infty}$ - подвижности ионов при предельном разведении.

Рассмотрим зависимость λ от концентрации. Для предельно разбавленного раствора электролита

$$\lambda^{\infty} = F(u_{+}^{\infty} + u_{-}^{\infty})$$

Для раствора с текущей концентрацией c :

$$\lambda = \alpha F(u_{+} + u_{-})$$

Найдем отношение

$$\frac{\lambda}{\lambda^{\infty}} = \alpha.$$

Скорости движения ионов снижаются вследствие того, что ионы в растворе взаимодействуют между собой. Причем, чем больше

концентрация ионов, тем сильнее взаимодействие и меньше скорость их движения.

В предельно разбавленном растворе взаимодействие ионов слишком мало, и его можно не учитывать.

В разбавленных растворах сильных электролитов выполняется эмпирический закон *Кольрауша* (закон квадратного корня):

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C},$$

где λ и λ_{∞} – эквивалентная электропроводность раствора при концентрации C и при бесконечном разведении, A – константа (при данной температуре) для данного электролита и растворителя.

Для растворов сильных электролитов строят график зависимости λ от \sqrt{C} . Экстраполируют усредненную прямую на нулевую концентрацию. Из отсекаемого на оси ординат отрезка находят значение λ_{∞} .

Зависимость эквивалентной электрической проводимости водных растворов сильных электролитов от концентрации в основном определяется силами межионного взаимодействия, зависящего от расстояния между ионами. В растворе электролита сольватированные ионы находятся в тепловом движении и расположение их более беспорядочно, чем в кристалле. Каждый ион окружен *ионной атмосферой*, заряд которой равен и противоположен по знаку заряду центрального иона. Наличие ионной атмосферы вызывает взаимное торможение ионов при их движении в электрическом поле.

Движение ионной атмосферы в сторону, противоположную движению иона вызывает *электрофоретическое торможение*.

При движении любого иона нарушается сферическая симметрия его ионной атмосферы. Рассеивание существующей и образование новой атмосферы вокруг движущегося иона происходит не мгновенно, для восстановления ее требуется некоторое время, так называемое время релаксации. В результате при движении иона впереди него ионная атмосфера не успевает сформироваться, а позади не успевает полностью разрушиться, в связи с чем плотность противоположного заряда впереди движущегося иона несколько понижена, а позади – повышена. Некоторый избыток противоположных зарядов позади иона вызывает так называемое *релаксационное торможение*.

Чем выше концентрация раствора, тем значительнее эти эффекты, вызывающие уменьшение подвижности ионов, и, следовательно, эквивалентной электропроводности электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: прибор для измерения электропроводности (кондуктометр «Эксперт-002», анализатор «Экотест – 01» и др.), пипетки, мерный цилиндр, 6 колб вместимостью 100 мл, раствор KCl с концентрацией 0,02 моль/л, исходные растворы сильных электролитов (например CuSO_4 ; NaCl ; NaOH ; Na_2SO_4 ; ZnSO_4).

Порядок выполнения работы

1. Определение постоянной кондуктометрической ячейки

Измерение удельной электрической проводимости и температуры опыта производят кондуктометром «Эксперт-002» с датчиком наливного типа (рис.1.4).



Рис. 1.4. Кондуктометр «Эксперт-002»
с датчиком наливного типа

Ячейку для измерения промывают дистиллированной водой не менее 4–5 раз и ополаскивают 0,02 моль/л раствором хлорида калия, заполняют стандартным раствором KCl и измеряют его удельную электропроводность κ_{KCl} . Находят поправочный коэффициент в соответствии с формулой

$$k = \frac{\kappa_{\text{KCl}}}{\kappa_{\text{KCl}}},$$

где κ'_{KCl} – измеренная на приборе удельная электропроводность раствора KCl концентрации 0,02 моль/л, κ_{KCl} – удельная электропроводность стандартного раствора KCl концентрации 0,02 моль/л при соответствующей температуре, взятая из табл.1.1.

Таблица 1.1

Удельная электропроводность раствора KCl

Концентрация, моль/л	κ, См·м ⁻¹ при температуре, °С						
	0	5	10	15	20	25	30
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	0,715	0,822	0,933	1,048	1,167	1,288	1,412
1,0	6,541	7,414	8,319	9,252	10,207	11,180	—

2. Измерение удельной электрической проводимости растворов

В предварительно промытую кондуктометрическую ячейку, помещают дистиллированную воду и измеряют удельную электрическую проводимость $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$.

Готовят серию разбавленных растворов электролита, указанного преподавателем соответствующих концентраций: 0,01; 0,005; 0,0025; 0,00125; 0,00062; 0,00031 моль-экв/л и измеряют удельную электропроводность, начиная с наиболее разбавленного раствора.

Удельную электропроводность воды и исследуемых растворов рассчитывают по формуле

$$\kappa = k \cdot \kappa',$$

где κ' — значения электропроводности воды или электролита по показаниям прибора.

Удельную электропроводность электролита рассчитывают с учетом электрической проводимости воды

$$\kappa_{\text{эл}} = \kappa_{\text{р-ра}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Строят график зависимости удельной электропроводности от концентрации.

3. Расчет эквивалентной электрической проводимости электролита

Эквивалентную электропроводность электролита λ определяют по формуле

$$\lambda = \kappa_{\text{эл}} / C.$$

Молярную электрическую проводимость рассчитывают по уравнению:

$$\lambda = z\lambda.$$

Полученные данные сводят в табл. 1.2.

Для сильного электролита строят график зависимости $\lambda = f(\sqrt{C})$ и, экстраполируя полученную прямую до пересечения с осью ординат, находят электропроводность при бесконечном разбавлении λ_{∞} .

По справочным данным (прил. 3) по формуле

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}$$

находят $\lambda_{\infty}^{\text{(теор)}}$ и сравнивают с $\lambda_{\infty}^{\text{(эксп)}}$.

Таблица 1.2

Экспериментальные и расчетные данные

Электролит	C, моль-экв/м ³	$\kappa_{\text{КСл}}, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	$\kappa_{\text{р-ра}}, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	$\kappa_{\text{эл}}, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	$\lambda_{\infty}, \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль-экв}$	$\lambda, \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}^{-1}$
КСл						
Исслед.	0,00031					
электролит	0,0062					
	0,00125					
	...					

После окончания опыта тщательно промыть сосуд и электроды и приступить к обработке экспериментальных данных.

Требования к отчету. Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, таблицу данных опыта, расчеты константы ячейки, удельной и эквивалентной электропроводности исследуемых растворов, графики зависимости $\kappa = f(C)$, $\lambda = f(\sqrt{C})$ и значение λ_{∞} для сильного электролита.

Вопросы для самоподготовки

1. Для чего вводится величина постоянной кондуктометрической ячейки? Какой смысл имеет эта величина? Как она определяется?
2. Почему при измерении электропроводности используется переменный ток высокой частоты?
3. Назовите отличительные признаки, позволяющие отнести раствор к группе слабых электролитов или к группе сильных

- электролитов. Приведите примеры.
4. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса. Назовите основные причины, вызывающие диссоциацию растворенных веществ на ионы в растворе. От каких факторов зависит степень диссоциации?
 5. Что означает термин «удельная электрическая проводимость»? Какова размерность этой величины? Нарисуйте схематически (с приблизительным соблюдением соотношения величин) график зависимости удельной электрической проводимости от концентрации (в широком диапазоне концентраций) для водных растворов HCl , KCl и уксусной кислоты. Объясните вид представленной зависимости в области малых, средних и высоких концентраций.
 6. Что означает термин «молярная электрическая проводимость»? Какова размерность этой величины? Какова связь молярной и удельной электропроводности раствора электролита.
 7. Какими причинами вызвано уменьшение подвижности ионов с ростом концентрации раствора при постоянной температуре? Какие эффекты используются для его описания и в чем они заключаются?
 8. Как изменяется удельная электропроводность водного раствора слабого электролита с ростом концентрации раствора? Приведите соответствующие уравнения. Объясните эту зависимость.
 9. Приведите в аналитической форме выражения для закона квадратного корня Кольрауша и закона независимости движения ионов Кольрауша. Для каких электролитов и при каких условиях справедливы эти выражения?
 10. Как по данным об изменении электрической проводимости электролита с изменением концентрации определить его природу – сильный он или слабый? Дайте обоснованный ответ.

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Удельная электропроводность 0,2 моль/л раствора пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ при 18°C равна $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Вычислите эквивалентную электропроводность λ , степень диссоциации α , концентрацию ионов водорода, константу диссоциации, если

$$\lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-}^{\infty} = 37,2; \quad \lambda_{\text{H}^+}^{\infty} = 349,8 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \text{ экв}^{-1}.$$

Задача 2. Рассчитайте электрическую проводимость раствора AgNO_3 с концентрацией 1 моль/л при 291 К, если расстояние между электродами 5 см, площадь каждого электрода 2 см^2 . Эквивалентная электропроводность этого раствора $\lambda = 94,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв}$.

Задача 3. При 18°C удельная электропроводность 10%-го раствора хлорида стронция равна $886 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а плотность раствора $\rho = 1,0925 \text{ г/см}^3$. Определите эквивалентную электропроводность данного раствора.

Задача 4. Сопротивление раствора KNO_3 с концентрацией 0,01 моль/л, измеренное в сосуде с электродами, емкостное сопротивление которых $0,5 \text{ см}^{-1}$ (постоянная ячейки), равно 423 Ом. Определите величину удельной и эквивалентной электропроводности, если подвижности ионов соответственно равны: $64,5 \text{ (K}^+)$ и $61,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв}^{-1}(\text{NO}_3^-)$.

Задача 5. На основании данных о зависимости эквивалентной электрической проводимости (λ) от концентрации раствора иодата калия KIO_3 при 25°C

$C, \text{ г-экв/л} \cdot 10^5$	18,265	70,430	171,17	328,59	391,18
$\lambda, \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$	113,07	111,91	110,55	109,19	108,78

определите графически константы уравнения Кольрауша $\lambda = f(C)$. Каков их физический смысл? Рассчитайте предельную

электрическую проводимость ионов IO_3^- , если предельная электропроводность иона K^+ равна $73,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль-экв}$.

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ И СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Цель работы: исследовать электрические свойства растворов слабых электролитов и определить их константу диссоциации.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для бинарного слабого электролита по закону Оствальда константа диссоциации выражается уравнением

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)}$$

В растворах слабых электролитов λ и λ_{∞} связаны со степенью диссоциации α электролита уравнением Аррениуса:

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \alpha$$

После преобразования уравнения закона разбавления Оствальда получают линейную форму уравнения:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} + \frac{\lambda C}{K \lambda_{\infty}^2}$$

Строят график (рис.1.5) в координатах $\frac{1}{\lambda} = f(\lambda \cdot c)$, находят $K_{\text{дис.}}$ и λ^{∞} , исходя из соотношения $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{K_{\text{дис.}} \cdot \lambda_{\infty}^2}$.

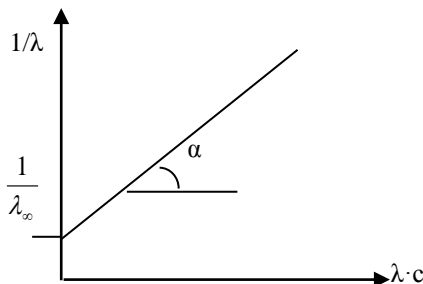


Рис.1.5. Зависимость $1/\lambda$ от произведения $\lambda \cdot c$

Линеаризация методом наименьших квадратов с использованием программы «Microsoft Excel»

Программа «Excel» является одним из вариантов так называемых электронных таблиц. В этой программе предусмотрено проведение различных математических операций над содержимым ячеек, построение графика и аппроксимация его прямой линией с определением параметров прямой.

Для построения графика выполните следующие шаги:

1. Внесите данные в две соседние колонки на листе «Excel» (например, значения $\lambda \cdot C$ (т.е. x) в колонку А, а значения $1/\lambda$ (y) в

колонку В), а затем выделите эти значения, нажав и удерживая левую клавишу мыши. Значения $\lambda \cdot C$ и $1/\lambda$ можно рассчитать непосредственно в «Excel» из данных λ и C , внося эти данные в две колонки и задав в ячейках двух других колонок соответствующие формулы для расчета $\lambda \cdot C$ и $1/\lambda$.

2. Выберите в меню «Вставка» → «Диаграмма»; среди предложенных типов диаграмм выберите «Точечная», вид → «Без проведения линий»; нажмите кнопку «Далее».

3. В нескольких последующих окнах, которые будут последовательно открываться при нажатии «Далее», задайте область построения графика, названия и вид осей, подпись графика и т.д. В принципе, на любой из этих стадий можно выбрать «Готово», в результате чего будет построен график. Если какие-либо из указанных выше параметров не были определены, программа задаст их автоматически.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации: центральный контроллер; модуль «электрохимия» в комплекте; стакан вместимостью 100 мл; 2 электрода в одной обойме для кондуктометрических измерений; 0,01 М раствор KCl; растворы слабых электролитов с концентрацией 0,01 М (уксусная кислота, муравьиная кислота); пипетки объемом 25 см³ и 50 см³; дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

Работа выполняется с помощью учебно-лабораторного комплекса (УЛК) «Химия» с использованием модуля «Электрохимия».

Модуль подключают к центральному контроллеру с помощью соединительного кабеля. Для проведения кондуктометрических измерений используется высокочастотный генератор переменного тока.

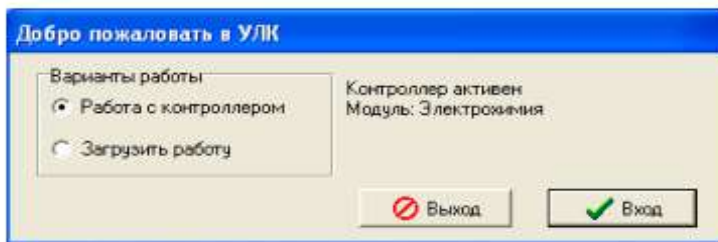
Сосуд и электроды промыть дистиллированной водой, затем ополоснуть исследуемым раствором слабого электролита, указанного преподавателем.

Электроды для кондуктометрических измерений подключают к разъему $I_{\text{вх}}$ и $I_{\text{вых}}$ модуля «Электрохимия» без учета полярности, а датчик температуры – к разъему I . Включают компьютер.

1. Подключают контроллер к сети 220 В с частотой 50 Гц, устанавливают тумблер на его боковой поверхности (слева) в

положение «включить» и нажать на любую клавишу на панели контроллера. Подключают принтер к сети и нажимают кнопку «включить» на его передней панели.

2. При включенном контроллере запускают программу управления УПК «Химия». В появившемся окне «Добро пожаловать в УПК» необходимо выбрать вариант «Работа с контроллером»



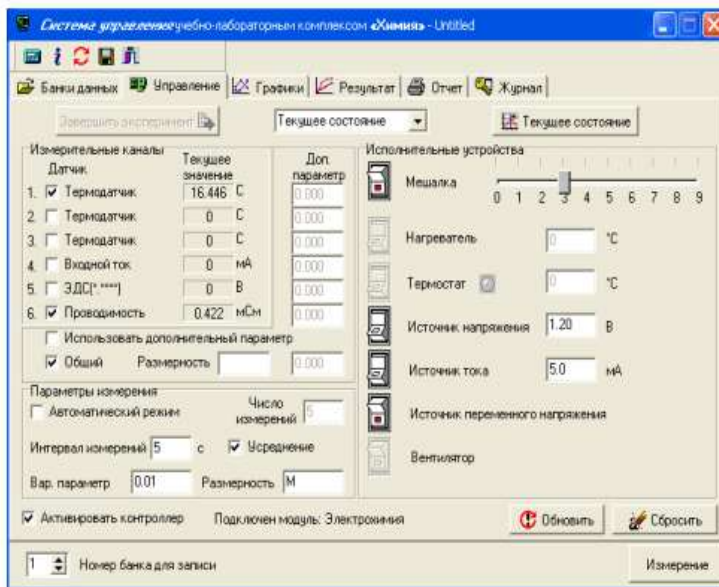
При правильно подсоединенном модуле и контроллере должны быть надписи: «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Электрохимия». Затем необходимо зайти в программу «Управление УПК» путем нажатия кнопки «Вход». В результате этого действия попадают в окно «Система управления».

3. Далее попадаем в окно управления программой. Соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. В окне «Система управления» необходимо установить галочки напротив датчиков: 1 – Термодатчик; 6 – Проводимость, в столбце «Исполнительные устройства» – «Источник переменного напряжения». После этого действия в столбце «Текущее значение» появляются текущие значения температуры и проводимости.

4. В ходе проведения работы будет изменяться концентрация или состав раствора, поэтому устанавливается режим измерения по варьируемому параметру.

В группе элементов «Параметры измерения» необходимо:

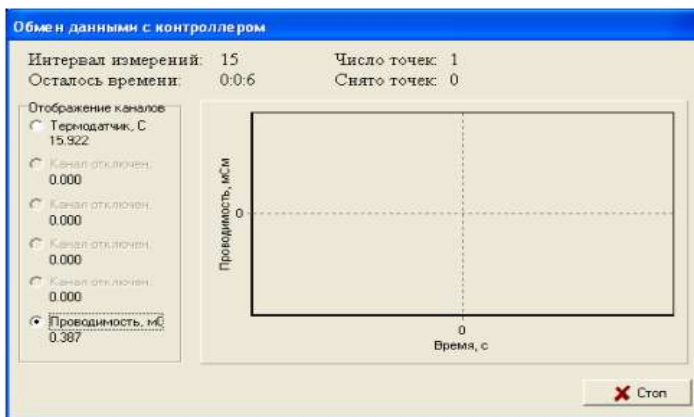
- а) отключить (снять галочку) «Автоматический режим»;
- б) установить интервал измерений – 5 с.;
- в) включить (поставить галочку) «Усреднение»;
- г) ввести в поле «Вар. параметр» значение концентрации 0,01 и размерность (М).



5. Далее в соответствующих полях вводятся: значение концентрации и её размерность (М). После этого необходимо произвести измерения значений проводимости и температуры исследуемого раствора путем нажатия кнопки «Измерение» (прим. если будет введено значение концентрации повторно, то появится окно с предупреждением, с помощью которого можно заменить соответствующую точку, либо ввести другое значение концентрации).

6. Появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». После проведения измерения текущий эксперимент будет дополнен результатом измерения.

7. Для определения постоянной сосуда k необходимо стакан вместе с электродами промыть дистиллированной водой и ополоснуть раствором KCl (0,01 М). Затем налить в стакан 50 мл раствора KCl (0,01 М) и опустить в него электроды. В столбце «Текущее значение» напротив датчика «Проводимость» появится значение проводимости KCl, которое необходимо для расчета постоянной сосуда k .



Далее измеряют проводимость (K) указанного преподавателем раствора слабого электролита с начальной концентрацией 0,01 М. Для этого освобождают стакан от раствора KCl (0,01 М), промывают дистиллированной водой и ополаскивают раствором исследуемого электролита. Наливают 50 мл раствора электролита с начальной концентрацией 0,01 М в стакан, измеряют его электропроводность (K) путем нажатия кнопки «Измерение».

8. Для продолжения проведения работы необходимо поменять концентрацию исследуемого раствора (провести разбавление) или сам исследуемый раствор, вернуться в окно управления, выбрать в поле выбора экспериментов соответствующий эксперимент (*прим.* он может быть уже выбран) и продолжить выполнение работы согласно пунктам 5-6.

Из стакана отбирают 25 мл раствора электролита (0,01 М) и приливают 25 мл дистиллированной воды, т.е. разбавляют исходный раствор в 2 раза. Опускают в стакан якорь магнитной мешалки, включают мешалку (рекомендуемая интенсивность перемешивания 3).

После 15-20 с перемешивания мешалку выключают и опускают электроды в раствор электролита. Определяют значения электрической проводимости (K) раствора с концентрацией 0,005 М путем нажатия кнопки «Измерение».

Операцию разбавления раствора в 2 раза, т.е. отбор 25 мл электролита и прибавление 25 мл H_2O повторяют еще 3 раза и получают растворы с концентрациями 0,0025 М; 0,00125 М; 0,000625 М.

После каждого разбавления растворы перемешивают и определяют значения проводимости каждого раствора.


Результаты измерений электропроводности записывают в табл.1.3

Таблица 1.3

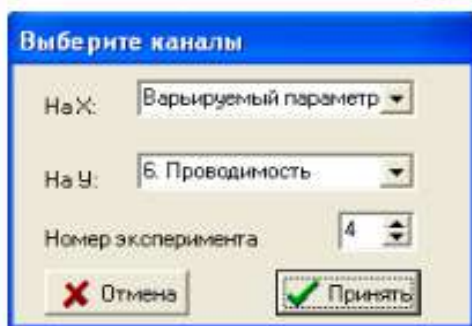
Экспериментальные данные

Электролит	C , моль-экв/л	K , См	κ , См \cdot м $^{-1}$	Λ , См \cdot м 2 / моль $^{-1}$	α	K_d
KCl	0,01					
Исс. раствор	0,01					
	0,005					

После проведения всех измерений необходимо передать на график и в таблицу полученные значения проводимости исследуемого раствора. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график.

Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки  (на панели инструментов). Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значением варьируемого параметра).

Выбирают для оси абсцисс (x) «Варьируемый параметр», а для оси ординат (y) – требуемый канал «6. Проводимость».



Обработка результатов

1. После проведения всех измерений получают первичный график зависимости проводимости от концентрации вещества в растворе (рис.1.6).

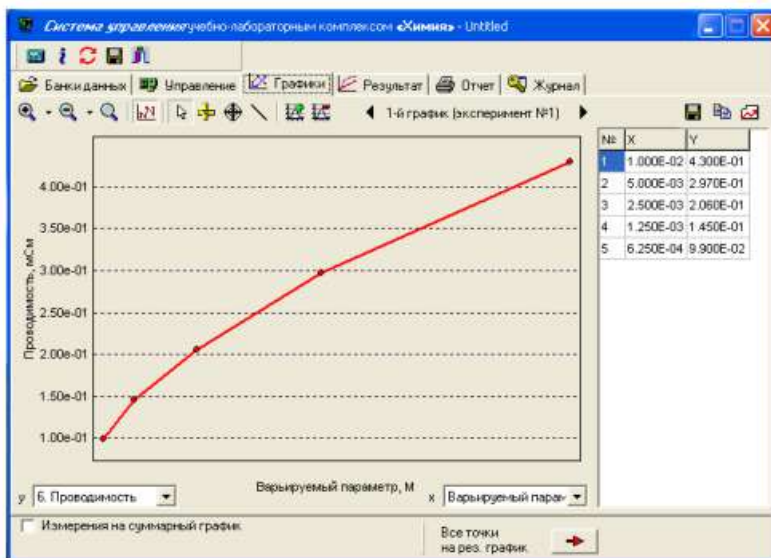

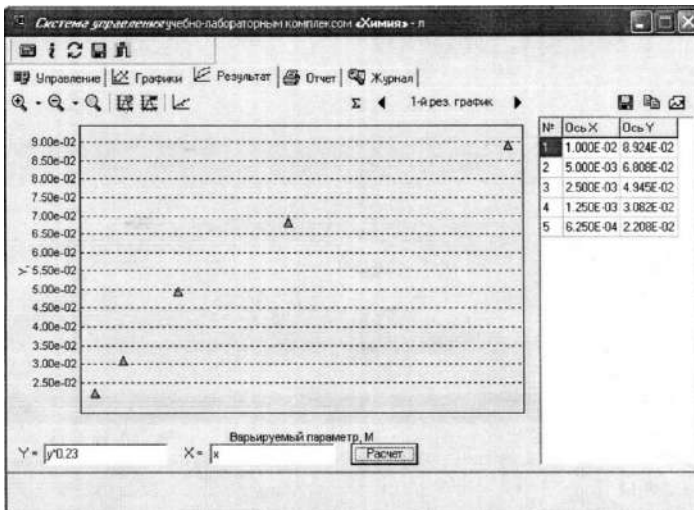


Рис.1.6. Первичный график зависимости проводимости от концентрации вещества


2.В ходе выполнения работы необходимо построить графики других зависимостей. Для этого сначала все точки первичного графика передаются на результирующий график путем нажатия кнопки  в нижней части окна «Графики». При этом происходит автоматическое переключение программы на соответствующее окно «Результат». В этом окне можно получить графики других зависимостей, необходимых в работе, а также произвести их линеаризацию.

Получение новых графиков производится выражением исследуемых параметров раствора (степени диссоциации, молярной и удельной электрических проводимостей) через значения проводимости и концентрации раствора. Для этого производится замена функции y на соответствующую сложную функцию от исходной функции y .

Например, если постоянная сосуда k принимает значение $0,23\text{см}^{-1}$ ($\kappa = 0,23 \cdot K$), то для того, чтобы построить график в координатах κ - C (удельная электрическая проводимость – концентрация), нужно в поле, соответствующем функции Y (в окне «Графики», слева, внизу), ввести « $y \cdot 0,23$ ».



Нажав на клавишу «Расчет», получают график зависимости удельной электрической проводимости от концентрации.

Для того, чтобы построить график в координатах ($\lambda - C$), нужно вернуться в окно «Графики», а затем путем нажатия кнопки  добавить еще один график. Все точки предаются на результирующий график, и происходит автоматическое переключение программы на соответствующее окно «Результат».

В поле, соответствующее функции Y, вводят значения « $y \cdot 0.23/x$ ». и включают кнопку «Расчет», тем самым получая график зависимости молярной электрической проводимости λ от концентрации C (рис.1.7).

3. Согласно заданию лабораторной работы необходимо получить график в координатах $1/\lambda - \lambda \cdot C$. Это подразумевает линейризацию полученной зависимости путем замены переменной X (абсцисса преобразованной зависимости) на соответствующую функцию от исходной переменной x (абсцисса исходной зависимости). То есть, в случае, если концентрация c измеряется в моль/л, а значение постоянной сосуда k в см^{-1} , поле «Y =» заполняется как « $1/(y/x \cdot \text{численное значение } k)$ », а поле «X =» заполняется как « $y \cdot$ » численное значение k ».

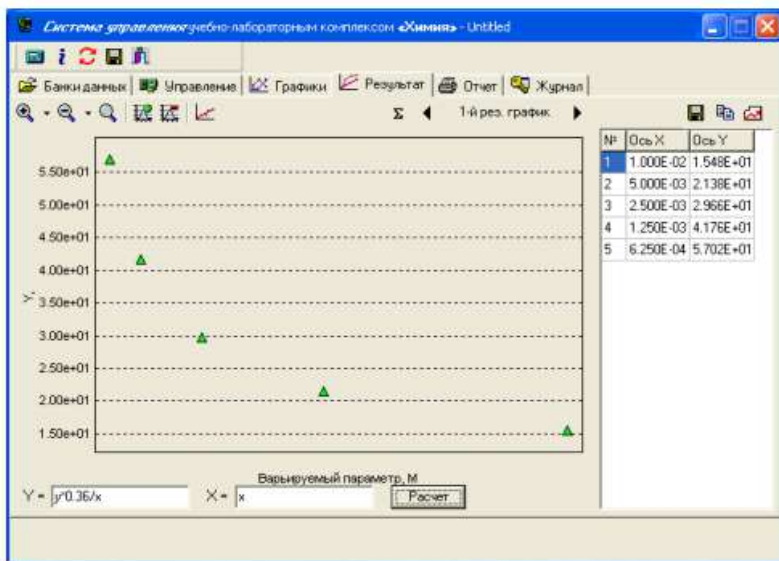



Рис.1.7. Схема графика зависимости $\lambda - C$

Например, пусть в ходе работы было установлено, что постоянная сосуда равна 0,23, тогда для линеаризации полученной зависимости и установления искомых свойств раствора следует в окне «Графики» поле «Y =» заполнить как « $1/(y/x \cdot 0.23)$ », а поле «X =» – как « $y \cdot 0.23$ ». Затем следует исследовать полученный график.

Для построения графика в координатах $Y = 1/\lambda$, и $X = \lambda \cdot C$ необходимо ввести в поле «Y» значения « $y \cdot k/x$ » и нажать на клавишу «Расчет». Затем в поле «Y» вводят $1/(y \cdot k)$, а в поле «X» $(y \cdot k)/x$, нажимают на клавишу «Расчет» (рис. 1.8).

4. Расчет параметров линейной регрессии производят по методу наименьших квадратов (МНК). Для этого на управляющей палитре в верхней части окна нажимают кнопку с пиктограммой линейного графика  (с подсказкой «Прямая линия по МНК»). Появляется окно «Линейный МНК», в котором усреднение расчета только в линейном диапазоне. Выпадающие точки могут быть исключены из расчета в таблице значений результирующего графика простым кликом «мышки».

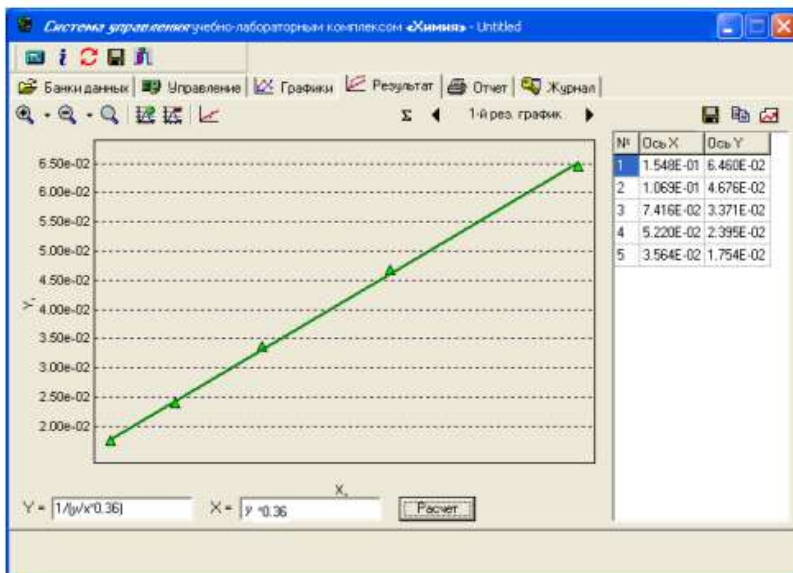
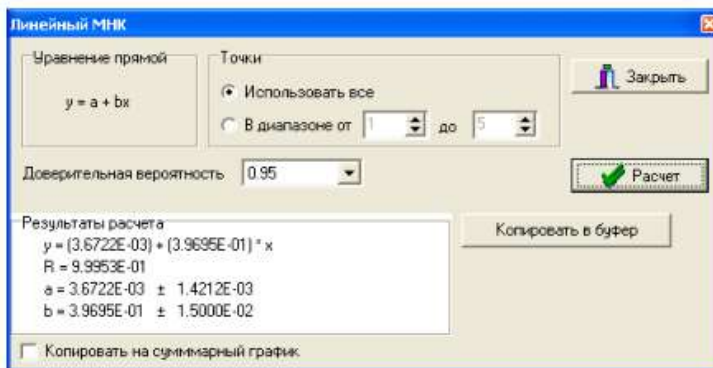


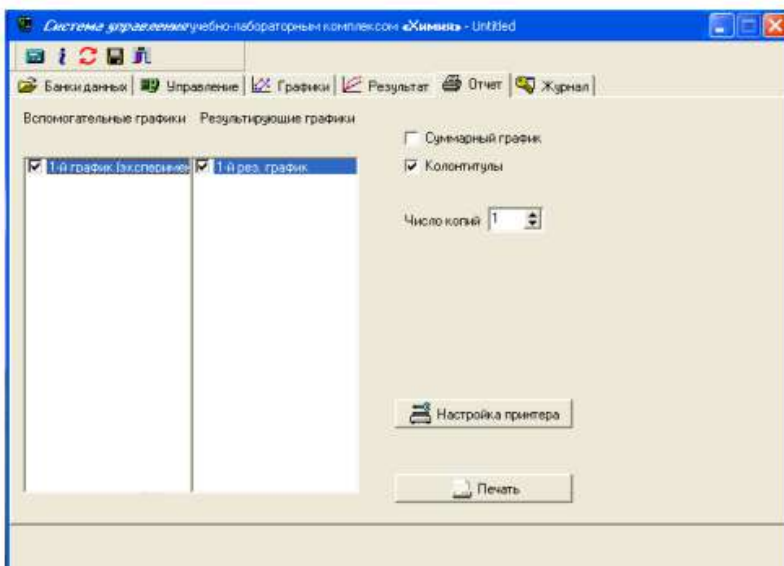
Рис. 1.8. Схема графика зависимости $1/\lambda - \lambda \cdot C$

Нажимают на пиктограмму «Расчет» и график будет лианезирован, после чего закрывают окно «Линейный МНК».



6. Полученные графики должны быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для

этого необходимо перейти в окно «Отчет» и выбрать требуемые для печати графики. Нажать кнопку «печать».



По данным графика в координатах $Y = 1/\lambda_{\infty}$ и $X = \lambda \cdot C$ определяют λ_{∞} и K . Для того, чтобы определить λ_{∞} необходимо продолжить прямую линию графика до пересечения с осью ординат. (Y). Расстояние от нуля до точки пересечения соответствует значению $1/\lambda_{\infty}$.

Константу диссоциации (K) определяют из уравнения $\text{tg} \alpha = 1/(K \lambda_{\infty}^2)$, $\text{tg} \alpha$ определяется из треугольника, как отношение противолежащего катета к прилежащему в масштабах осей графика (α – угол наклона линии графика к оси абсцисс (X)).

Требования к отчету. Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, таблицу данных опыта, расчеты константы ячейки, удельной и молярной электропроводности исследуемых растворов, соответствующие графики, расчет степени и константы диссоциации электролита в растворе.

Вопросы для самоподготовки

1. Расположите перечисленные системы в порядке возрастания эквивалентной электрической проводимости водных растворов при бесконечном разведении и температуре 25°C: а) раствор гидроксида калия KOH; б) раствор хлорида калия KCl; в) раствор соляной кислоты HCl; г) раствор уксусной кислоты CH₃COOH. Приведите обоснование ответа. В чем причина высокой электропроводности двух из четырех названных растворов?
2. Какой объем раствора с концентрацией 0,25 г-экв/л нужно залить в сосуд с электродами на расстоянии 1 см, чтобы измеренная электропроводность была эквивалентной электропроводностью этого раствора?
3. Две одноосновные органические кислоты при некоторой концентрации имеют разные степени диссоциации: первая 0,2, вторая 0,5. Константа диссоциации какой кислоты больше и во сколько раз?
4. Что означает термин "числа переноса"?
5. Изменится ли и как константа диссоциации слабого электролита, если в качестве растворителя вместо воды взять метиловый спирт (при условии, что химическое взаимодействие между растворенным веществом и растворителем отсутствует). Дайте объяснение.
6. Сформулируйте закон независимости движения ионов, запишите соответствующее математическое выражение. Назовите величины, входящие в это выражение и укажите, от каких факторов зависят их значения. Для каких электролитов и при каких условиях справедлив этот закон?
7. Как по данным об изменении электрической проводимости электролита с изменением концентрации определить его природу – сильный он или слабый? Дайте обоснованный ответ.
8. Рассчитайте предельную эквивалентную электропроводность (λ^∞) для сильного электролита, если при концентрации 0,01 и 0,04 моль-экв/л, его эквивалентная электропроводность равна 123,7 и 114,5 ом⁻¹см²моль-экв⁻¹ соответственно.
9. Вычислите подвижность иона NO₃⁻ в сильно разбавленном водном растворе, используя значения эквивалентных электропроводностей при бесконечном разбавлении (См²см²моль-экв⁻¹) следующих электролитов:

$$\lambda_{\text{KCl}}^\infty = 149,9; \quad \lambda_{\text{KNO}_3}^\infty = 144,9; \quad \lambda_{\text{HCl}}^\infty = 426,1; \quad \lambda_{\text{H}^+}^\infty = 349,8.$$

10. Какие данные об электрической проводимости раствора слабого электролита необходимо иметь, чтобы рассчитать теплоту диссоциации этого электролита?

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Определите (аналитически и графически) константу равновесия и степень диссоциации изомасляной кислоты



при температуре 25°C, используя данные о зависимости молярной электрической проводимости кислоты от концентрации:

C, моль/л ^{10³}	28,6	14,3	7,14	3,57	1,78
λ, См·см ² /моль	8,4	11,8	16,5	23,2	32,2

а также значения: (См·м²/моль): $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 349,8 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{\text{NH}_4^+}^0 = 73,5 \cdot 10^{-4}$

; $\lambda_{\text{C}_3\text{H}_7\text{COONH}_4}^0 = 106,1 \cdot 10^{-4}$.

Задача 2. Эквивалентная электропроводность 0,11 моль/л раствора КСlO₄ при бесконечном разведении при температуре 291 К равна 122,8 Ом⁻¹см²моль-экв⁻¹, Число переноса иона ClO₄⁻ равно 0,481. Определите подвижности ионов K⁺ и ClO₄⁻.

Задача 3. Вычислите ионное произведение воды при 25°C, если удельная электропроводность при данной температуре равна 5,5·10⁻⁴ Ом⁻¹см⁻¹, а подвижность H⁺ и OH⁻ соответственно равны 349,8 и 198,6 Ом⁻¹см²моль-экв⁻¹.

Задача 4. Константа диссоциации масляной кислоты C₃H₇COOH равна 1,54·10⁻⁵ моль/л. Вычислите степень диссоциации кислоты при разведении 1024 л/моль, концентрацию ионов водорода и эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении, если эквивалентная электропроводность при данном разведении равна 41,3 Ом⁻¹см²моль-экв⁻¹.

Задача 5. Вычислите эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении раствора AgIO₃, если значения этой величины для растворов NaIO₃, CH₃COONa, CH₃COOAg равны соответственно 76,9; 78,16; 88,8 Ом⁻¹см²моль-экв⁻¹.

Лабораторная работа № 3

КОНДУКТOMETРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Цель работы: определить концентрации исследуемых растворов кондуктометрическим титрованием.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Кондуктометрия

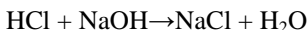
Кондуктометрические измерения служат для дистанционного контроля состава раствора в химической технологии. Кондуктометрия позволяет автоматизировать контроль производства в процессах, где используются растворы электролитов или расплавы, определять содержание солей в различных растворах при испарении воды для контроля ее качества.

При помощи кондуктометрии можно определить ряд физико-химических величин электролитов: степень диссоциации и константу диссоциации слабого электролита.

Кондуктометрический метод анализа является одним из наиболее точных способов определения растворимости малорастворимых соединений.

При кондуктометрическом титровании точку эквивалентности определяют по точке резкого изгиба на кривой зависимости удельной или общей электропроводности от объема прибавляемого реагента. С целью исключения влияния изменения суммарного объема на электропроводность концентрацию прибавляемого реагента берут примерно в 10 раз больше концентрации титруемого вещества.

Кондуктометрический метод особенно полезен при титровании окрашенных и мутных растворов, когда цвет индикатора замаскирован, а также при изучении реакций замещения при незначительном изменении pH раствора. Рассмотрим два примера. При титровании сильной кислоты сильным основанием протекает следующая реакция:



По справочнику (прил.3) находим предельные эквивалентные электрические проводимости ионов

$$\lambda_{0_{\text{H}^+}} = 35,0; \lambda_{0_{\text{Cl}^-}} = 7,6; \lambda_{0_{\text{Na}^+}} = 5,0; \lambda_{0_{\text{OH}^-}} = 19,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль-экв}^{-1} \cdot \text{м}^2.$$

При добавлении щелочи высокоподвижный ион H^+ замещается менее подвижным ионом Na^+ . Это приводит к уменьшению электропроводности раствора до точки эквивалентности, так как:

$$\lambda_{0_{HCl}} = 34,98 + 7,64 = 42,62 > \lambda_{0_{NaCl}} = 5,01 + 7,64 = 12,65 \cdot$$

Практически недиссоциируемая вода участия в переносе электричества не принимает. При дальнейшем добавлении щелочи электропроводность раствора возрастает (рис. 1.9), так как в растворе появляются ионы OH^- , обладающие значительной подвижностью:

$$\lambda_{0_{NaOH}} = 5,01 + 19,83 = 24,84 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль-экв}^{-1} \cdot \text{м}^2.$$

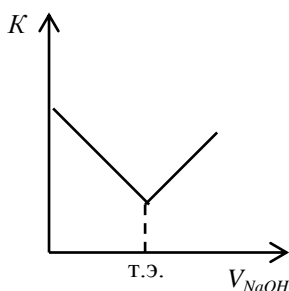


Рис.1.9. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

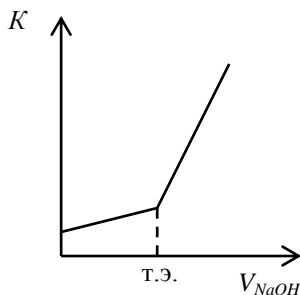
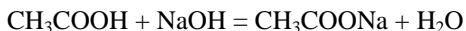


Рис. 1.10. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием

В случае если один из реагентов или продукт реакции является слабодиссоциируемым веществом, то кроме подвижностей ионов, необходимо учитывать степень его диссоциации. Например, при титровании слабой кислоты сильным основанием:



По данным справочника (прилож.3):

$$\lambda_{0_{CH_3COOH}} = 34,98 + 4,09 = 39,07 > \lambda_{0_{CH_3COONa}} = 5,01 + 4,09 = 9,1 \cdot$$

Но уксуснокислый натрий CH_3COONa является сильным электролитом, а CH_3COOH - слабым, вследствие чего при замещении

слабодиссоциирующей кислоты ее сильнодиссоциирующей солью электропроводность даже несколько увеличивается. После точки эквивалентности электропроводность раствора возрастает еще более круто, поскольку в растворе появляется избыток ионов OH^- , обладающих большей подвижностью (см. рис. 1.10).

При титровании смеси сильной и слабой кислот сильным основанием в первую очередь в реакцию с основанием будет вступать сильная кислота, и электропроводность будет падать. После полной нейтрализации сильной кислоты с основанием начнет реагировать слабая кислота, и электропроводность будет несколько увеличиваться. После завершения реакции нейтрализации электропроводность раствора будет быстро возрастать вследствие появления избытка быстро перемещающихся ионов гидроксила (рис.1.11).

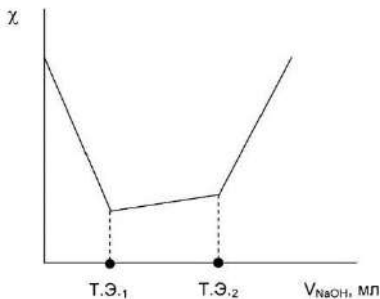


Рис.1.11. Кривая титрования смеси сильной и слабой кислот сильным основанием

В зависимости от природы протекающей реакции изменение электропроводности при титровании и характер кривых титрования могут быть различными. Однако все кривые кондуктометрического титрования имеют излом в точке эквивалентности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: прибор для измерения электропроводности (кондуктометр «Эксперт-002», анализатор «Экотест – 01» и др.), бюретка или пипетка, мерный цилиндр, растворы титруемого вещества (сильная или слабая кислоты) и титранта (основания) по указанию преподавателя.

Порядок выполнения работы

Экспериментальные задачи, описанные в настоящем пособии, выполняются на цифровом кондуктометре «Эксперт-002» (инструкция к прибору в лаборатории).

Исследуемый раствор указанного преподавателем объема заливают в ячейку для измерения электропроводности (электроды должны быть полностью покрыты раствором). Измеряют начальную удельную электропроводность раствора электролита.

Титрант известной концентрации приливают из бюретки или пипетки по 1 мл в перемешиваемый вручную или с помощью мешалки раствор. При этом исходят из того, что объем титранта для титрования будет примерно в 10 раз меньше объема исследуемого раствора. После каждого добавления титранта измеряют удельную электропроводность раствора.

Таблица 1.4

Экспериментальные данные

Электролит	Объем прилитого титранта, мл	κ См/м	$V_{т.з.}, м^3$	Концентрация исследуемого раствора, моль/л
Сильный электролит				
Слабый электролит				

Полученные данные заносят в табл. 1.4:

Расчетные формулы:

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2,$$

где V_1 и C_1 – объем и концентрация (моль/л) титруемого электролита соответственно; V_2 и C_2 – объем и концентрация (моль/л) титранта соответственно.

Требования к отчету. Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, таблицу данных опыта, график зависимости K от объема прилитого титранта, расчет концентрации исследуемого раствора, объяснение полученной зависимости.

Вопросы для самоподготовки

1. Расскажите о применении метода измерения электрической

- проводимости для аналитических целей. В чем заключается суть кондуктометрического титрования.
2. Приведите графики кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием и слабой кислоты сильным основанием и объясните характер этой зависимости.
 3. Кристаллографический радиус иона Li^+ меньше, чем для иона K^+ . Что определяет вклады этих ионов в электропроводность водного раствора при бесконечном разведении и при одной и той же температуре?
 4. Подвижность какого иона Na^+ или Rb^+ будет выше в водном растворе при бесконечном разведении и при одной и той же температуре? Для обоснования ответа приведите соответствующие уравнения, назовите все используемые величины.
 5. Чем объясняется аномально высокая подвижность ионов водорода и гидроксидов в водных растворах? Ответ проиллюстрируйте соответствующими схемами. Как подвижность ионов связана с электрической проводимостью растворов?
 6. Опишите метод определения растворимости малорастворимых солей с помощью измерений электропроводности.
 7. Экспериментально определена удельная проводимость насыщенного раствора AgCl (κ_{AgCl}) и воды ($\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$). Покажите, как рассчитать растворимость AgCl . Как изменится растворимость AgCl , если в раствор добавить: 1) AgNO_3 ; 2) KNO_3 . Выведите соответствующие уравнения.
 8. Объясните характер кривой кондуктометрического титрования смеси слабой и сильной кислот сильным основанием.
 9. Приведите в аналитической форме уравнения для закона квадратного корня Кольрауша и закона независимости движения ионов Кольрауша. Поясните физический смысл величин, входящих в эти уравнения.
 10. Изложите основные положения теории Дебая – Хюккеля.

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов KCl , KNO_3 и AgNO_3 при 25°C равна соответственно 149,9, 145,0 и 133,4 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgCl при 25°C ?

Задача 2. Ячейка для измерения заполнена раствором KCl с удельной электропроводностью $27,68\cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Сопротивление раствора

равно 312 Ом. Если ячейку заполнить 0,01 N раствором NiSO_4 , то сопротивление раствора составит 1043 Ом. Найдите удельную, эквивалентную и молярную электропроводности раствора.

Задача 3. Эквивалентная электропроводность раствора гидроксида этиламмония $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$ при бесконечном разведении равна $232,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте константу диссоциации гидроксида этиламмония, эквивалентную электропроводность раствора, степень диссоциации и концентрацию ионов гидроксила в растворе при разведении $16 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, если удельная электропроводность раствора при данном разведении равна $1,312 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Задача 4. Эквивалентная электропроводность $1,59 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствора уксусной кислоты при 25°C равна $12,77 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте константу диссоциации кислоты и pH раствора.

Задача 5. При 18°C удельная электропроводность 5%-го раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ равна $4,38 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, его плотность – $1,038 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Вычислите эквивалентную электропроводность и кажущуюся степень диссоциации соли в растворе, если подвижности ионов при бесконечном разведении равны

$$\lambda_{\text{Mg}^{2+}}^{\infty} = 44,6; \lambda_{\text{NO}_3^-}^{\infty} = 62,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}.$$

Лабораторная работа № 4

ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ЭЛЕМЕНТА ЯКОБИ – ДАНИЭЛЯ

Цель работы: познакомиться с компенсационным методом измерения ЭДС гальванических элементов; экспериментально определить ЭДС элемента Якоби – Даниэля при различных заданных концентрациях солей; сравнить полученные результаты с вычисленными по уравнению Нернста.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Электродвижущие силы. Гальванические элементы

Электрохимические элементы (гальванические элементы) – это устройства, способные вырабатывать электрическую энергию за счет энергии химической реакции. Все процессы в электрохимическом элементе самопроизвольные и противоположны процессам при электролизе.

Гальванический элемент – совокупность последовательно соединенных проводящих фаз, из которых, по крайней мере, одна

является электролитом. Типичный гальванический элемент состоит из двух электродов, имеющий один общий или два различных электролита.

Электрод – это гетерогенная система, состоящая из веществ, обладающих различной проводимостью и находящихся в контакте друг с другом, или система, состоящая из окисленной и восстановленной формы одного и того же вещества.

Реакции окисления и восстановления, происходящие на электродах гальванического элемента, пространственно разделены.

Положительным электродом гальванического элемента является электрод, на котором протекает реакция восстановления (катод), отрицательным – электрод, на котором протекает реакция окисления (анод).

Электродвижущей силой (ЭДС) гальванической цепи называют разность потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи.

Электрохимическая цепь называется *правильно разомкнутой*, если к ее концам (электродам) присоединены проводники из одного и того же металла.

При переходе заряженных частиц через границу раздела двух фаз, например, раствор электролита – металл, возникает электрохимическая реакция. В результате этого металл и раствор приобретают электрический заряд.

Электродный потенциал есть скачок потенциала на границе раздела фаз, поэтому

$$\varphi = \varphi_{Me} - \varphi_p \frac{\mu_p^0 - \mu_{Me}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}$$

Полученное выражение записывают в виде формулы Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}},$$

где φ^0 – стандартный потенциал электрода, который можно определить экспериментально, создав стандартные термодинамические условия. Формула Нернста может быть представлена в общем виде для любых обратимых реакций

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}},$$

где z – количество электронов, участвующих в электродной реакции.

Возникновение электродных потенциалов обусловлено рядом сложных процессов, протекающих на границе соприкосновения металла с электролитом.

Если металл погружен в водный раствор своей соли, то ионы, находящиеся на поверхности кристаллической решетки металла, взаимодействуют с полярными молекулами воды. Их связь с остальными ионами кристаллической решетки ослабляется, и ионы переходят в слой раствора, прилегающего к поверхности металла. Одновременно из раствора переходят на металл ионы, содержащиеся в растворе соли. Если скорость перехода ионов в раствор больше, чем скорость перехода ионов из раствора на металл, то поверхность металла заряжается отрицательно за счет избыточных электронов. Через некоторое время скорости становятся равными. Устанавливается подвижное равновесие, причем на границе соприкосновения металла с раствором образуется *двойной электрический слой* и возникает определенный скачок потенциала.

Электродный потенциал может также возникать вследствие адсорбции на поверхности металла молекул воды или ионов, находящихся в растворе.

Классификация гальванических элементов

Все электрохимические элементы разделяют по двум признакам:

- *по характеру суммарного процесса, лежащего в основе действия электрохимического элемента.* Таким процессом может быть химический процесс, или процесс выравнивания концентраций двух электролитов. По этому признаку все электрохимические элементы делятся на *химические и концентрационные*.

- *по наличию или отсутствию диффузионных потенциалов.* При наличии диффузионных потенциалов электрохимический элемент называется *цепью с переносом*; цепь, в которой отсутствуют диффузионные потенциалы, называется *цепью без переноса*.

Различают химические цепи с двумя электролитами и одним электролитом.

К электрохимическим элементам с двумя электролитами относится элемент Якоби – Даниэля.

Гальванический элемент Якоби – Даниэля

Элемент Якоби – Даниэля представляет собой медно-цинковый гальванический элемент.

Схематическая запись элемента следующая:

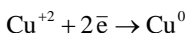
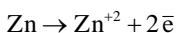


Величина ЭДС элемента равна алгебраической сумме скачков потенциалов, возникающих на всех границах раздела разнородных фаз.

На практике ЭДС гальванической цепи определяется как разность потенциалов правого и левого электрода (катода и анода):

$$E_{ц} = \varphi_{к} - \varphi_{а}.$$

В нашем примере цинковый электрод - анод (левый электрод), а медный - катод (правый электрод):



ЭДС гальванического элемента по уравнению Нернста:

$$\begin{aligned} E_{ц} = \varphi_{к} - \varphi_{а} &= \left(\varphi_{Cu^{+2}/Cu}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{+2}} \right) - \left(\varphi_{Zn^{+2}/Zn}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{+2}} \right) = \\ &= \left(E_{ц}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{+2}}}{a_{Zn^{+2}}} \right), \end{aligned}$$

где $E_{ц}^{\circ} = \varphi_{Cu^{+2}/Cu^0}^{\circ} - \varphi_{Zn^{+2}/Zn^0}^{\circ}$ - стандартная ЭДС элемента, равная 1,1 В при температуре 25°С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: иономер ЭВ-74 или другой иономер; соединительные провода; два стакана для электролитов, соединенные солевым мостиком; медная и цинковая пластины одинакового размера; растворы $CuSO_4$ и $ZnSO_4$ с концентрациями 1,0 моль/л.

Порядок выполнения работы

Для работы собирают схему, представленную на рис. 1.9.

Медную и цинковую пластины тщательно зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой, затем ополаскивают ацетоном и высушивают на воздухе. Стаканчики, в которые опускают электроды (Cu и Zn) и солевой мостик, промывают дистиллированной

водой, исследуемым раствором и заполняют электролитом. Количество раствора не должно превышать 2/3 высоты металлического электрода.

Провода, идущие от электродов, соединяют с выходными проводами иономера. Измерения проводят при нажатой кнопке mV на панели прибора и при соответствующем диапазоне измерений в правом ряду кнопок иономера. Значения ЭДС определяют по шкале прибора.

ЭДС гальванического элемента измеряют при трех – четырех выбранных концентрациях растворов. Все растворы готовятся из начальной концентрации растворов 1,0 моль/л сульфата меди и сульфата цинка методом разбавления.

Рассчитывают теоретическое значение ЭДС элемента Якоби–Даниэля по уравнению Нернста. Для соответствующих концентраций электролитов и температуры опыта сравнивают полученные расчетные значения ЭДС с экспериментальными.

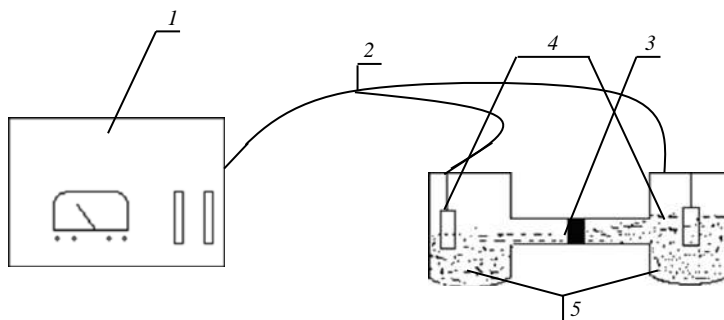


Рис. 1.12. Схема сборки: 1 – измерительный прибор иономер ЭВ-74; 2 – место соединения проводов; 3 – солевой мостик; 4 – медная и цинковая пластинки; 5 – стаканчики с растворами электролитов

Стандартное значение ЭДС (E°) находят по разности стандартных электродных потенциалов, приведенных в прил. 5.

Значения активностей ионов определяют по формуле:

$$a = \gamma_{\pm} C,$$

где γ_{\pm} – среднеионный коэффициент активности, значение которого для соответствующей концентрации электролита берут из справочника.

Определяют относительную ошибку опыта

$$\frac{E_{\text{расч}} - E_{\text{эксп}}}{E_{\text{расч}}} \cdot 100\%$$

Все данные заносят в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Экспериментальные и расчетные данные

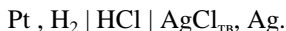
№ опыта	Концентрация, С, моль/л		ЭДС, В		Процент ошибки, %
	CuSO ₄	ZnSO ₄	Экспериментальная	Расчетная (по уравнению Нернста)	
1					
2					
...					

Форма отчета. Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, таблицу данных опыта, расчеты ЭДС элемента по уравнению Нернста для разных концентраций электролитов, уравнения реакций, протекающих в гальванических элементах, расчеты ошибки эксперимента, выводы по работе.

Вопросы для самоподготовки

1. Дайте определение гальваническим элементам. Приведите классификацию гальванических элементов (цепей).
2. Приведите пример химического гальванического элемента, составленного из электродов первого и второго рода. Запишите уравнения электродных полуреакций и уравнение химической реакции, самопроизвольно протекающей при включении данного гальванического элемента во внешнюю цепь.
3. Приведите пример химического гальванического элемента, составленного из электрода первого рода и газового электрода, (цепь «с переносом»). Запишите уравнение химической реакции, самопроизвольно протекающей при включении данного гальванического элемента во внешнюю цепь. Вычислите стандартную ЭДС данного элемента.
4. Как связан электродный потенциал газового электрода с парциальным давлением соответствующего газа в приэлектродном пространстве? Приведите примеры электродов, потенциалы которых увеличиваются или уменьшаются при росте давления. Запишите соответствующие электродные реакции.

5. Составьте схему химического гальванического элемента, из кадмиевого электрода первого рода и каломельного электрода. Запишите уравнение химической реакции, самопроизвольно протекающей в данном гальваническом элементе.
6. Расскажите о правилах записи схем различных гальванических элементов.
7. Рассчитайте при 25°C стандартную ЭДС элемента

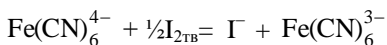


К какому типу элементов можно отнести этот гальванический элемент? При расчете воспользуйтесь справочными данными [4].

8. Приведите термодинамический вывод уравнения Нернста для расчета электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента.
9. Приведите классификацию химических источников тока.
10. Получите уравнение для расчета ЭДС элемента Якоби-Даниэля.

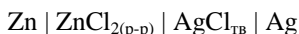
Задачи для домашнего решения

Задача 1. Рассчитайте константу равновесия реакции



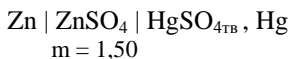
при 298 К, воспользовавшись таблицей стандартных электродных потенциалов (прил. 5).

Задача 2. Напишите уравнение реакции, протекающей в элементе



Моляльность хлористого цинка в растворе равна 2,0 моль/кг. Воспользовавшись справочными данными (прил. 5), вычислите E° и E при 298 К для этого элемента. Определите направление реакции в данных условиях.

Задача 3. ЭДС следующего элемента при 25°C равна 1,45 В:

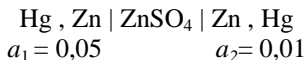


Пользуясь справочными данными о стандартных электродных потенциалах (прилож. 5), рассчитайте при температуре 25°C средний ионный коэффициент активности (γ_{\pm}) ZnSO_4 в данном растворе.

Задача 4. Вычислите при температуре 298 К ЭДС концентрационной пары, в которой электродами служат цинковые амальгамы с

активностями цинка в них соответственно $33,65 \cdot 10^{-4}$ и $11,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а электролитом – раствор хлорида цинка.

Задача 5. Рассчитайте ЭДС гальванического амальгамного элемента при 345 К



где a_1, a_2 — активности Zn в амальгамах.

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

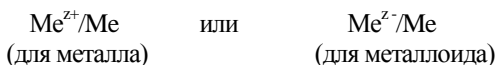
Цель работы: освоить методику определения электродных потенциалов, изучить влияние природы электрода на значение электродного потенциала; сравнить значения потенциалов, вычисленных по уравнению Нернста, с полученными на основании экспериментальных данных.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Классификация электродов

Электроды в зависимости от устройства и типа электродной реакции делятся на электроды первого рода, второго рода, газовые и окислительно-восстановительные (редокс-электроды).

Электроды первого рода – это металлические или металлоидные электроды, которые схематически можно представить в следующем виде:



Потенциалоопределяющей реакцией является



Уравнение электродного потенциала для металлического электрода первого рода (уравнение Нернста)

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0} &= \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}^0}}, \\ a_{\text{Me}^{z+}} &= \gamma_{\text{эл-та}}^{\pm} \cdot C_{\text{эл-та}}, \end{aligned}$$

где $a_{Me^{z+}}$ – активность иона металла;

φ_{Me^{z+}/Me^0} – стандартный электродный потенциал данного металла

R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К;

T – абсолютная температура, К;

z – валентность данного металла;

F – число Фарадея.

Аналогичное уравнение для металлоидного электрода первого рода:

$$\varphi_{Me^{z-}/Me^0} = \varphi_{Me^{z-}/Me^0}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^0}}{a_{Me^{z-}}}.$$

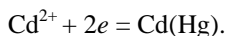
Так как активность чистого твердого вещества при заданной температуре постоянна и принимается равной единице, то приведенные уравнения можно записать так:

$$\varphi_{Me^{z+}/Me^0} = \varphi_{Me^{z+}/Me^0}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}$$

$$\varphi_{Me^{z-}/Me^0} = \varphi_{Me^{z-}/Me^0}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z-}}.$$

Из приведенных уравнений следует, что потенциал электрода первого рода зависит от активности лишь одного сорта ионов.

К электродам первого рода относятся *амальгамные электроды*, в которых восстановленной формой является амальгама – сплав металла с ртутью. Примером амальгамного электрода является кадмиевый электрод, используемый в элементе Вестона:

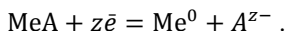


Потенциал амальгамного электрода является функцией как активности катиона в растворе, так и активности металла в амальгаме:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}}.$$

Электроды второго рода представляют собой металлы, покрытые слоем малорастворимой соли металла и опущенные в раствор хорошо растворимой соли, имеющий общий анион с малорастворимой солью. Окисленной формой является малорастворимая соль, а восстановленной – металл и анион соли.

Схематически электрод второго рода можно представить как Me,MeA/A^{z-} , где Me – металл; MeA – малорастворимая соль (или гидроксид, оксид), A^{z-} – анион малорастворимой соли, а протекающую в нем реакцию:



Отсюда уравнение для электронного потенциала

$$\varphi_{\text{Me,MeA/A}^{z-}} = \varphi_{\text{Me,MeA/A}^{z-}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{MeA}}}{a_{\text{Me}^0} \cdot a_{\text{Me}^{z-}}}.$$

Учитывая, что активность металла a_{Me^0} и твердого соединения a_{MeA} постоянны, уравнение потенциала электрода второго рода можно упростить:

$$\varphi_{\text{Me,MeA/A}^{z-}} = \varphi_{\text{Me,MeA/A}^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}}.$$

Таким образом, потенциал электрода второго рода определяется активностью анионов хорошо растворимого соединения. В общем случае принято говорить, что потенциал электрода второго рода обратим относительно анионов.

Потенциал электрода второго рода можно рассчитать, используя произведение растворимости ПР труднорастворимого соединения, рассматривая его как электрод первого рода:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}},$$

Активность ионов металла находят из ПР:

$$a_{\text{Me}^{z+}} = \frac{\text{ПР}}{a_{\text{A}^{z-}}},$$

тогда

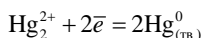
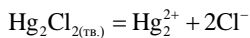
$$\varphi = \varphi_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \text{ПР} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}} = \varphi_{\text{Me,MeA/A}^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}}$$

Величины потенциалов электродов второго рода легко воспроизводимы и устойчивы. Поэтому эти электроды часто применяются в качестве стандартных электродов или электродов сравнения. Наиболее интересны в практическом отношении каломельный и хлорсеребряный электроды.

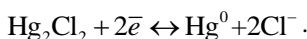
Схематическая запись каломельного электрода:



В таком электроде идут следующие процессы:



Суммируя обе реакции, получаем:



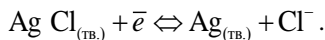
Потенциал каломельного электрода обратим по отношению к анионам хлора и определяется их активностью:

$$\varphi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Хлорсеребряный электрод аналогичен каломельному электроду и представляет собой систему



Электродные реакции сводятся к уравнению



Потенциал хлорсеребряного электрода обратим по отношению к анионам хлора и определяется их активностью:

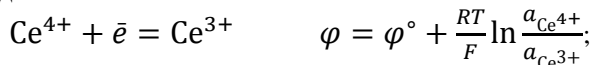
$$\varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Хлорсеребряный электрод хорошо воспроизводим и довольно прост в изготовлении. Он применяется как внутренний вспомогательный электрод в стеклянных электродах и реже как внешний, вспомогательный. Его целесообразно применять и в тех случаях, когда исследуемый раствор либо соляная кислота, либо содержит хлорид ионы.

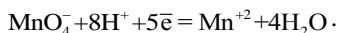
Окислительно-восстановительные или редокс-электроды состоят из инертного металла (например, платины), опущенного в раствор

соединений, содержащих окисленную и восстановленную форму вещества. Инертный металл не участвует в реакции, а является переносчиком электронов между окисленной и восстановленной формами вещества.

Система, содержащая платиновый электрод, опущенный в раствор, содержащий ионы Ce^{4+} и Ce^{3+} или ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} – это простые редокс – электроды.



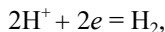
Редокс-электрод сложного типа MnO_4^- , Mn^{+2} , H^+/Pt состоит из инертного электрода, опущенного в систему, состоящую из раствора солей марганца различной валентности в кислой среде. Восстановление иона MnO_4^- протекает по уравнению:



Потенциал электрода определяется уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+/\text{Pt}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+/\text{Pt}}^\circ + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{+2}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}.$$

Газовые электроды относятся к окислительно-восстановительным электродам. Газовый электрод состоит из инертного металла, к которому подается газ, участвующий в электродном процессе. Восстановленной формой является газ, а окисленной – ионы в растворе. Наиболее известным примером газового электрода является *водородный электрод*. Его записывают в виде $\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$; электродная реакция:



$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{f_{\text{H}_2}} = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}_2}^{1/2}},$$

где f_{H_2} – фугитивность (летучесть) водорода, которую при небольших давлениях можно считать равной давлению.

Таким образом, потенциал водородного электрода зависит как от активности ионов водорода, так и от давления газообразного H_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: иономер ЭВ-74 или другой потенциометр; соединительные провода; 2 стакана на 50 мл; солевой мостик; металлические пластинки (Fe, Zn, Sn, Cu и т.д.); хлорсеребряный электрод; растворы солей ($FeSO_4$; $ZnSO_4$; $CuSO_4$ и др. с концентрацией 0,5 моль/л).

Порядок выполнения работы

Собирают медно-хлорсеребряный гальванический элемент согласно схеме:



Медную и цинковую пластинки готовят так же, как описано в работе № 4.

В сосуд емкостью 50 мл наливают раствор $CuSO_4$ концентрации, указанной преподавателем, опускают медную пластинку. В этот же раствор погружают хлорсеребряный электрод. Ячейку подсоединяют к иономеру и измеряют ЭДС данного гальванического элемента.

Из уравнения

$$E_1 = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{Cl^-/AgCl, Ag}$$

рассчитывают потенциал медного электрода:

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu^0} = E_1 + \varphi_{Cl^-/AgCl, Ag}.$$

Значение стандартного электродного потенциала хлорсеребряного электрода известно: $\varphi_{Cl^-/AgCl, Ag} = 0,222$ В.

Собирают цинково-хлорсеребряный элемент в соответствии со схемой



Для этого в стакан емкостью 50 мл наливают раствор $ZnSO_4$ заданной концентрации, опускают в раствор подготовленную цинковую пластинку и хлорсеребряный электрод. Электроды подсоединяют к иономеру и измеряют ЭДС данного элемента E_2 .

Исходя из того, что

$$E_2 = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}},$$

потенциал цинкового электрода рассчитывают по формуле:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}} - E_2.$$

Рассчитывают теоретические значения электродных потенциалов медного и цинкового электродов первого рода по уравнению Нернста. Необходимые для расчетов данные берут в справочнике (прил.5).

Сопоставляют значения электродных потенциалов, рассчитанных по экспериментальным данным, с вычисленными по уравнению Нернста, и рассчитывают относительную ошибку опыта

$$\frac{\varphi_{\text{расч}} - \varphi_{\text{эксп}}}{\varphi_{\text{расч}}} \cdot 100\%.$$

Затем собирают медно-цинковый гальванический элемент



Для этого в один стакан наливают раствор CuSO_4 и опускают туда медную пластинку. В другой стакан наливают раствор ZnSO_4 и помещают цинковую пластинку. Растворы соединяют солевым мостиком, провода от пластин подключают к прибору и измеряют ЭДС элемента E_3 .

По значениям потенциалов отдельных электродов и ЭДС полной химической цепи, проверяют закон суммирования электродвижущей силы элемента из отдельных электродных потенциалов.

Экспериментальные и расчетные данные сводят в табл. 1.6:

Таблица 1.6

Экспериментальные и расчетные данные

Элемент	ЭДС изм., В	$\varphi_{\text{эксп.}}$, В	$\varphi_{\text{расч.}}$, В	Относительная ошибка, %
$\text{Ag, AgCl} \text{KCl} \text{CuSO}_4 \text{Cu}$				
$\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{KCl} \text{AgCl, Ag}$				
$\text{Cu, Zn} \text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}$				

Требования к отчету. Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, таблицу данных опыта, расчеты отдельных потенциалов медного и цинкового

электродов, ЭДС гальванического элемента, расчеты ошибки эксперимента.

Вопросы для самоподготовки

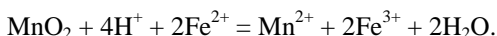
1. Расскажите о возникновении скачка потенциала на границе раздела проводников I и II рода. Обратимые электроды и обратимые гальванические элементы. Условная запись правильно разомкнутого гальванического элемента. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.
2. Приведите определение стандартного потенциала электрода. С помощью какого гальванического элемента и при каких условиях можно экспериментально определить этот потенциал с учетом его знака?
3. Приведите примеры электродов первого рода; вывод и анализ уравнения, связывающего потенциал электрода с активностями потенциалопределяющих ионов. Запишите электродную реакцию, протекающую на электроде первого рода.
4. Приведите пример электрода второго рода. От каких факторов зависит потенциал этого электрода? Запишите электродную реакцию и уравнение Нернста, назовите все используемые величины.
5. Приведите пример газового электрода. Как можно увеличить значение данного потенциала? Запишите электродную реакцию и уравнение Нернста, назовите все используемые величины.
6. Предложите гальванический элемент, с помощью которого возможно определить активность хлорида цинка ZnCl_2 в водном растворе. Запишите уравнение самопроизвольной химической реакции для данного гальванического элемента.
7. Газовые электроды, примеры. Приведите вывод уравнения Нернста для хлорного электрода. Зависимость потенциала электрода от давления газообразного хлора.
8. Химические гальванические элементы, понятие и примеры. Зависимость ЭДС от активностей участников электрохимической реакции, протекающей в гальваническом элементе. Вывод и анализ уравнения Нернста.
9. Химические гальванические элементы. Приведите пример элемента, составленного из газового электрода и электрода первого рода, электрохимическая цепь с переносом. Зависимость ЭДС элемента от давления газообразного участника реакции, протекающей в элементе.

10. Классификация гальванических элементов. Примеры концентрационных цепей. Уравнение Нернста для концентрационного элемента, составленного из двух амальгамных электродов. Определение полярности электродов.

Задачи для домашнего решения

Задача 1. ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода (слева) и хингидронного электрода, заполненного исследуемым раствором (справа), равна 0,274 В при 25°C. Найдите pH исследуемого раствора. Диффузионным потенциалом пренебречь. Значения потенциалов насыщенного каломельного и стандартного хингидронного электродов возьмите в прил. 5.

Задача 2. Пользуясь данными прил. 5 о стандартных электродных потенциалах, рассчитайте при 298 К константу равновесия реакции



Задача 3. В гальваническом элементе протекают электродные реакции:

- на положительном электроде: $\text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Tl}^+$

- на отрицательном электроде: $\text{Fe} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

а) определите тип электродов;

б) напишите уравнение реакции, протекающей в элементе;

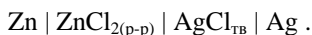
в) приведите условную запись элемента;

г) рассчитайте стандартную ЭДС элемента E^0 и константу равновесия суммарной реакции при температуре 298К;

д) рассчитайте ЭДС элемента, если отношение активностей ионов таллия $\frac{a_{\text{Tl}^{3+}}}{a_{\text{Tl}^+}} = 3,5$, и при этом pH раствора, в котором

функционирует отрицательный электрод, равен 11,7.

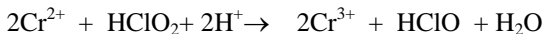
Задача 4. Напишите уравнение реакции, протекающей в элементе



Моляльная концентрация хлористого цинка в растворе равна 2,0.

Воспользовавшись справочными данными, вычислите E^0 и E при 298 К для этого элемента. В какую сторону в данных условиях пойдет реакция?

Задача 5. В химическом гальваническом элементе протекает реакция:



Определите тип и полярность электродов и напишите уравнения протекающих на них реакций; приведите условную запись элемента; рассчитайте по уравнению Нернста значения электродных потенциалов при температуре 298К, если активности ионов Cr^{2+} , Cr^{3+} , ClO_2^- , ClO^- , H^+ равны соответственно: 0,10; 0,25; 0,05; 0,02; 1,0. Определите стандартную ЭДС (E°) при данной температуре и ЭДС элемента (E) при указанных выше условиях. Оцените, как изменится ЭДС, если в систему добавить а) KCl, б) КОН?

Лабораторная работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: определить произведение растворимости малорастворимых соединений методом измерения ЭДС.

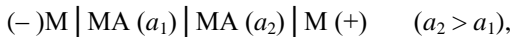
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Концентрационные гальванические элементы

Концентрационные гальванические элементы – это цепи, в которых оба электрода одинаковы по своей природе, но различаются активностью одного или нескольких участников электродной реакции. Источником электрической энергии является разность свободных энергий Гиббса, обуславливаемая различными активностями одних и тех же химических компонентов.

Концентрационные цепи делятся:

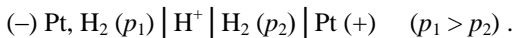
1) цепи, в состав которых входят два электролита с различной активностью ионов – *концентрационные цепи с переносом*, например



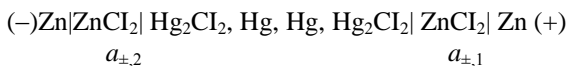
2) цепи с общим электролитом и с электродами, отличающимися по количественному составу (*концентрационные цепи без переноса*), например, образованные амальгамными электродами



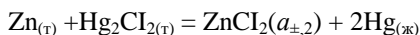
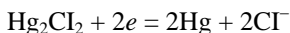
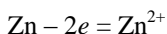
или газовыми электродами



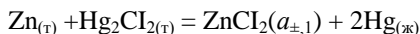
Примером концентрационной цепи с одинаковыми электродами и двумя одинаковыми по природе, но разными по концентрации растворами электролитов является цепь, состоящая из двух химических цепей (полуэлементов) с одним раствором электролита ZnCl_2 , но с разной средней активностью ионов электролита, включенных навстречу друг другу



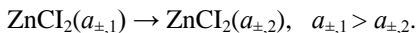
Реакция в левой части цепи



Реакция в правой части цепи



Суммарный процесс в концентрационном элементе без переноса



Таким образом, суммарный процесс в концентрационной цепи состоит в переносе электролита ZnCl_2 из раствора с активностью a_1 в раствор с активностью a_2 , ЭДС концентрационного элемента

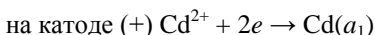
$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

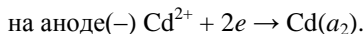
Стандартная ЭДС $E^0 = 0$.

Рассмотрим пример концентрационной цепи с одним электролитом – амальгамную цепь:

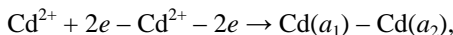


Реакции на электродах

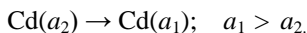




Суммарная реакция



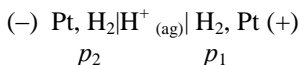
отсюда



Электродвижущая сила возникает в результате выравнивания активности кадмия в амальгамах:

$$\begin{aligned} \varphi_{\kappa} &= \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_1}, \quad \varphi_{\text{a}} = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_2}, \\ E &= \varphi_{\kappa} - \varphi_{\text{a}} = \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_1} - \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_2} \right) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \end{aligned}$$

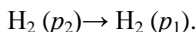
Концентрационная цепь с двумя газовыми электродами:



Процессы на электродах



Суммарная реакция

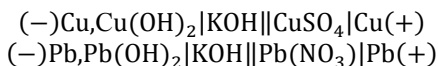


ЭДС газового концентрационного элемента без переноса возникает вследствие выравнивания давления на обоих электродах $p_2 > p_1$.

$$\begin{aligned} \varphi_{\kappa} &= \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p_1}}, \quad \varphi_{\text{a}} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p_2}}, \\ E &= \varphi_{\kappa} - \varphi_{\text{a}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_2}{p_1}. \end{aligned}$$

Для определения произведения активностей (растворимости) малорастворимых соединений составляют концентрационный

гальванический элемент – цепь, которая содержит электрод первого и второго рода для одного и того же металла, например:



ЭДС цепи определяют по уравнению Нернста:

$$E_{\text{ц}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}{\text{PP}_a},$$

где $a_{\text{Me}^{2+}}$ – активность иона металла данной соли; a_{OH^-} – активность аниона OH^- , PP_a – произведение растворимости, выраженное через активности. Активность находят по уравнению

$$a = \gamma_{\pm} \cdot m,$$

где γ_{\pm} – среднеионный коэффициент активности, m – концентрация иона, выраженная в моль/1000г растворителя.

Среднеионный коэффициент активности находят по справочнику или используя уравнение Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 z_1 z_2 \sqrt{I},$$

где $I = \frac{1}{2} (m_i z_i^2)$ – ионная сила раствора, z_i – заряд иона.

Из уравнения для расчета электродвижущей силы цепи $E_{\text{ц}}$ находят:

$$\ln \text{PP}_a = \ln(a_{\text{Me}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2) - E_{\text{ц}} \frac{zF}{RT}.$$

Далее определяют произведение растворимости трудно-растворимого соединения (PP_a).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: иономер ЭВ – 74 или другой потенциометр, одинаковые медные, свинцовые, цинковые или другие пластины, два стакана, соединенные солевым мостиком, растворы по выбору: CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , FeSO_4 , NiSO_4 с концентрациями 0,05 моль/л; раствор KOH концентрации 0,1 моль/л.

Порядок выполнения работы

Собирают электрохимическую цепь: берут два стакана вместимостью 50 мл, соединенных солевым мостиком, заполненным раствором KNO_3 с агар-агаром, и наливают в них одинаковые объемы растворов (по заданию преподавателя) концентрациями 0,05 моль/л, погружают соответствующие металлические пластины.

В связи с тем, что подвижности ионов калия и нитрат-ионов близки, величина диффузионного потенциала не будет существенно влиять на результаты измерений.

Поверхность пластинок предварительно зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой, сушат фильтровальной бумагой.

Так как в стаканах одинаковые электролиты и опущены пластины из одного металла, ЭДС такого элемента должна быть равна нулю. Если ЭДС отличается от нуля, то провода электродов следует замкнуть на 5 – 10 с. и потом снова измерить ЭДС. При установлении нулевого значения ЭДС раствор из одного сосуда (анод) выливают и, не ополаскивая его, наливают раствор КОН с концентрацией 0,1 моль/л. Раствор должен быть слегка мутным из-за наличия в нем гидроксида металла $\text{Me}(\text{OH})_2$. В этот раствор помещают ту же металлическую пластину и измеряют ЭДС полученного элемента, заносят полученное значение в табл. 1.6.

Затем следует разбавить раствор КОН в два раза. Для этого отбирают пипеткой 10 мл раствора и добавляют 10 мл дистиллированной воды (целесообразно использовать две пипетки – одну для раствора, другую для воды).

Повторить разбавление раствора КОН с последующим измерением ЭДС 2-3 раза.

Результаты измерений записать в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Экспериментальные и расчетные данные

№ опыта	$C_{\text{соли}}$, моль/л	$C_{\text{КОН}}$, моль/л	$E_{\text{ц}}$, В	Значение ПР		Относительная ошибка, %
				Экспериментальное	Справочное	
1						
2						
3						
4						

По полученным данным рассчитывают значение произведения активностей (PP_a) в соответствии с приведенными выше уравнениями. Усредняют полученные значения произведения растворимости и сравнивают полученные значения PP со справочными данными.

Форма отчета. Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, таблицу данных опыта, схему гальванического элемента, уравнение реакции, протекающей в данном элементе, расчеты произведения растворимости, сравнение со справочными данными и определение ошибки опыта.

Вопросы для самоподготовки

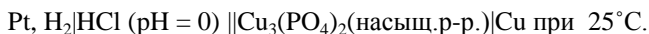
1. Приведите пример концентрационного гальванического элемента, составленного из двух электродов второго рода, (цепь «с переносом»). Как определить полярность электродов данного элемента? Чем определяется величина ЭДС этого элемента? Напишите соответствующее уравнение и назовите входящие в него величины.
2. Составьте схему концентрационного гальванического элемента из двух электродов первого рода, (электрохимическая цепь «без переноса»). Напишите уравнение Нернста и назовите входящие в него величины.
3. Предложите гальванический элемент, с помощью которого можно определить произведение растворимости иодата серебра $AgIO_3$. Запишите уравнение химической реакции, самопроизвольно протекающей в элементе. Выведите выражение для расчета произведения растворимости.
4. Индикаторные электроды. Применение измерений ЭДС для определения pH раствора. Рассмотрите на конкретном примере.
5. Химические цепи без переноса (приведите пример). Зависимость ЭДС химических цепей без переноса от активности потенциалопределяющих ионов в растворе. Вывод и анализ уравнения Нернста.
6. Поверхность металла, опущенного в раствор своей соли, оказалась заряженной отрицательно. Каково соотношение химических потенциалов ионов в металле и в растворе?
7. Перечислите возможные причины возникновения скачка потенциала на границе раздела фаз.
8. Каким образом, измеряя ЭДС элемента, можно определить произведение растворимости малорастворимого соединения?

9. Каким образом сказывается присутствие посторонних (индифферентных) ионов на потенциал электрода 2-го рода?
10. Объясните устройство стеклянного электрода, расскажите о применении данного электрода в потенциометрии.

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Рассчитайте произведение растворимости и растворимость AgCl в воде при 25°C по данным о стандартных электродных потенциалах (прил.5).

Задача 2. Произведение растворимости $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ в воде при 25°C равно $1,1 \cdot 10^{-37}$. Рассчитайте ЭДС элемента



Задача 3. Рассчитайте растворимость хлористого серебра в воде при 50°C , если при этой температуре ЭДС гальванического элемента



равна 0,199 В, а средний ионный коэффициент активности в данном растворе азотнокислого серебра равен 0,9.

Задача 4. Рассчитайте значение ЭДС элемента



для которого концентрация электролита $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 298 К. Произведение растворимости гидроксида свинца при этой температуре $1,0 \cdot 10^{-15}$.

Задача 5. Рассчитайте стандартный электродный потенциал полуэлемента $\text{Ag}, \text{AgI}_{(\text{т})} | \text{KI}$ при 13°C , если при этой температуре произведение растворимости иодистого серебра равно $0,32 \cdot 10^{-16}$, а стандартный электродный потенциал серебряного электрода равен 0,944 В.

Лабораторная работа № 7

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Цель работы: определить термодинамические характеристики реакции, протекающей в гальваническом элементе.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Термодинамика гальванического элемента

Электрическая энергия, вырабатываемая элементом (или цепью элементов), работающим обратимо, равна полезной работе W суммарного процесса, протекающего в элементе. Полезная работа обратимого процесса максимальна и равна убыли энергии Гиббса.

$$W_{\max} = -\Delta G = zFE$$

Производная ΔG по температуре

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$$

Таким образом, измерив ЭДС элемента и его температурный коэффициент, можно легко найти ΔG и ΔS для суммарного процесса, протекающего в данном гальваническом элементе. Учитывая, что

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S,$$

находим изменение энтальпии реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$-zFE = \Delta H - TzF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p,$$

отсюда

$$\Delta H = -zFE + TzF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -zF \left(E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right).$$

Характер зависимости ЭДС элемента от температуры влияет на величину ΔS и теплоту $Q = T \Delta S$. Экзотермический, эндотермический и адиабатный характер реакции определяется знаком $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$.

Измерение ЭДС электрохимических элементов и цепей является простым и точным методом вычисления термодинамических характеристик химических реакций и некоторых важных процессов в растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: иономер ЭВ – 74 или любой другой потенциометр, термостат, датчики температур; хлорсеребряный электрод, металлические пластины (Zn, Cu и т.д.), стаканы, растворы CuSO_4 , ZnSO_4 или других солей металлов.

Порядок выполнения работы

По заданию преподавателя составляют исследуемый гальванический элемент (рис.1.13), для которого записывают электродные реакции, а также суммарную реакцию, протекающую в элементе

Для работы используют один из следующих элементов:

- а) $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4/\text{KCl}/\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Zn}$;
- б) $\text{Cu}, \text{Ag}, \text{AgCl}/\text{KCl}/\text{CuCO}_3/\text{Cu}$;
- в) $\text{Cu}, \text{Zn}/\text{ZnSO}_4/\text{CuSO}_4/\text{Cu}$.

Концентрацию растворов электролитов можно выбрать произвольно в пределах 0,1...0,5 моль/л.

Определяют ЭДС цепи при различных температурах. Для этого гальванический элемент помещают в термостат. Заданную температуру поддерживают в течение 10-15 мин. в процессе измерения ЭДС. Измерения заканчивают в том случае, если три последовательных отсчета совпадают с точностью $\pm 0,05$ мВ. Измерения производят при четырех–пяти температурах в пределах 20...50°C с шагом 5...7°C.

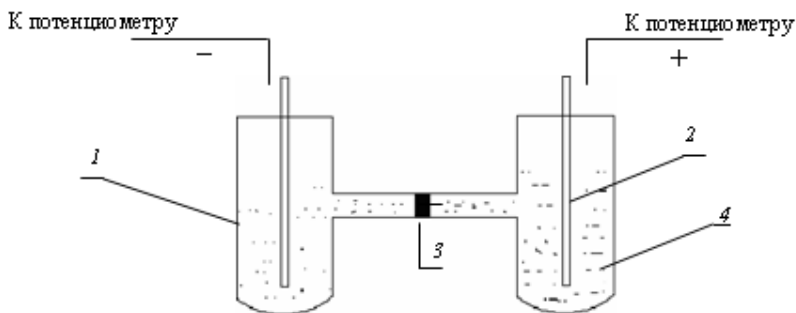


Рис.1.13. Ячейка для измерения ЭДС: 1 - хлорсеребряный электрод; 2 – исследуемый электрод; 3 - мембрана; 4 - электролит

По результатам измерений строят график зависимости ЭДС от температуры $E = f(T)$. По графику (рис.1.14) определяют тангенс угла от наклона прямой или температурный коэффициент ЭДС

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{BC}{AC} = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1}.$$

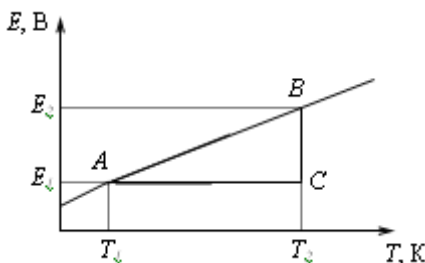


Рис.1.14. Пример построения графика для расчета термодинамических функций

Зная температурный коэффициент $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$, по приведенным ниже уравнениям находят термодинамические величины электрохимической реакции

$$\Delta_r G = -zFE;$$

$$\Delta_r S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p;$$

$$-\Delta_r H = zF \left(E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right);$$

$$\Delta_r U = \Delta_r H - \sum nRT = -zF \left(E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right) - \Delta nRT$$

$$\Delta_r A = \Delta_r G - \sum nRT = -zFE - \Delta nRT,$$

где Δn — изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции.

Результаты измерений и расчетов записывают в табл. 1.8.

Таблица 1.8

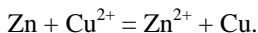
Результаты измерений и расчетов

№ п/п	T, К	E, В	$\frac{\Delta E}{\Delta T}, \frac{В}{К}$	$\Delta_r G,$ Дж	$\Delta_r H,$ Дж	$\Delta_r U,$ Дж	$\Delta_r S, \frac{Дж}{К}$	$\Delta_r A,$ Дж

Форма отчета. Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, график зависимости ЭДС от температуры, таблицу данных опыта, расчеты термодинамических величин, уравнения соответствующих реакций.

Вопросы для самоподготовки

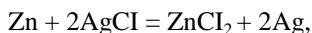
1. Запишите уравнение, являющееся электрохимической формой уравнения Гиббса-Гельмгольца на примере произвольного гальванического элемента. Назовите все величины, входящие в это уравнение.
2. Гальванические элементы (электрохимические цепи) какого типа могут использоваться для определения констант равновесия химических реакций
3. Приведите типы гальванических элементов, которые могут использоваться для определения изменений термодинамических функций в химических реакциях? Приведите расчет изменения энтальпии, называя все используемые величины.
4. Как по результатам измерений ЭДС можно определить температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента.
5. Приведите схему гальванического элемента, с помощью которого можно экспериментально определить термодинамическую константу равновесия реакции:



Запишите выражение для константы равновесия и назовите все входящие в него величины.

6. Составьте гальванический элемент, с помощью которого возможно определить парциальное давление водорода в азот-водородной газовой смеси. Запишите уравнение, которое связывает ЭДС гальванического элемента с парциальным давлением водорода в анализируемой газовой смеси, назовите все входящие в него величины.

7. Вычислите тепловой эффект химической реакции



протекающей в гальваническом элементе при 273 К, если ЭДС элемента $E = 1,015$ В и температурный коэффициент dE/dT равен $-4,02 \cdot 10^{-4}$ В·К⁻¹.

8. С какой из термодинамических величин связан температурный коэффициент ЭДС? Можно ли его вычислить на основании таблиц стандартных величин для реакции, протекающей в стандартных условиях?
9. Приведите вывод уравнения Нернста, используя зависимость между ЭДС электрохимического элемента, константой равновесия и активностями реагентов.
10. Температурный коэффициент ЭДС обратимого химического элемента $\frac{dE}{dT} > 0$. Увеличивается или уменьшается энтропия в ходе соответствующей химической реакции?

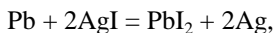
Задачи для домашнего решения

Задача 1. Вычислите $\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ при 20°C для реакции, протекающей в элементе Вестона, если зависимость ЭДС от температуры выражается уравнением

$$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} \cdot (t - 20^\circ\text{C}).$$

Такой элемент работает с "охлаждением" или "нагреванием"?

Задача 2. Рассчитайте изменение энтропии в ходе химической реакции



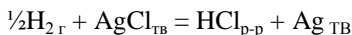
протекающей в гальваническом элементе при 298 К, если температурный коэффициент $\frac{dE}{dT}$ равен $-1,33 \cdot 10^{-4}$ В/град.

Задача 3. В элементе Вестона протекает реакция



Рассчитайте ЭДС этого элемента при 303 К, если ΔH и ΔS протекающей в нем реакции равны соответственно $-198,8$ кДж/моль и $-7,8$ Дж/моль·К.

Задача 4. Для элемента, в котором протекает химическая реакция по уравнению



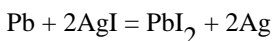
существует следующая зависимость:

$$E = 0,2224 - 645 \cdot 10^{-6}(T-298) - 3,284 \cdot 10^{-6}$$

Представьте схему элемента. Вычислите при 298 К $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$, ΔG , ΔH ,

ΔS , A .

Задача 5. В гальваническом элементе обратимо протекает реакция:



ЭДС этого гальванического элемента зависит от температуры по уравнению

$$E = 0,259 - 1,38 \cdot 10^{-4}T.$$

- а) Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах;
- б) приведите условную запись элемента;
- в) рассчитайте ЭДС элемента при температуре 80°C ;
- г) определите изменение энергии Гиббса ΔG , изменение энтропии ΔS , изменение энтальпии ΔH и выделяющуюся или поглощающуюся теплоту Q для процесса, протекающего в гальваническом элементе при температуре 298К. Расчет произведите на 1 моль реагирующего вещества (Pb);
- д) сравните рассчитанные изменения термодинамических функций с табличными данными.

Лабораторная работа № 8

ПОСТРОЕНИЕ БУФЕРНОЙ ДИАГРАММЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ

Цель работы: приготовление буферных растворов, измерение pH, построение буферной диаграммы и определение буферной емкости одного из растворов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Определение pH растворов методом потенциометрии

Содержание ионов водорода в растворе можно выразить при помощи водородного показателя, который представляет собой отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода. Если в электродном процессе участвуют ионы водорода, то такой электрод можно использовать для определения pH раствора. Для определения pH растворов используются электроды: водородный, хингидронный и стеклянный.

Буферными называют растворы, имеющие определенное значение pH, которое мало меняется при небольших добавках сильных кислот или оснований в раствор или при разбавлении раствора. Обычно буферный раствор состоит из слабой кислоты или слабого основания и соли этой кислоты или основания, которая является сильным электролитом, например, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$; $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ и т.п. В более общей форме можно сказать, что буферный раствор состоит из сопряженных кислоты и основания. Буферным действием обладают также смеси однозамещенной кислой соли и средней соли какой-либо кислоты.

Уравнение для расчета pH буферного раствора:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл.}} + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]},$$

где $\text{pK}_{\text{кисл.}} = -\lg K_{\text{дис.}}$ представляет отрицательный логарифм константы диссоциации слабой кислоты (можно найти в справочнике физико-химических величин), а выражение в квадратных скобках означает аналитическую концентрацию соли MeA и кислоты HA в буферном растворе.

Это уравнение дает возможность объяснить особенность буферных растворов – их способность сохранять постоянство pH при разбавлении буферной смеси. Как показывает это уравнение, pH буферного раствора зависит не от абсолютного значения концентрации кислоты и соли в растворе, а определяется отношением этих концентраций, которое, естественно, остается постоянным при разбавлении.

В теории буферных растворов существует понятие буферной емкости. *Буферная емкость* β характеризуется производной $\frac{dx}{dpH}$ и

определяет способность раствора противодействовать изменению рН при добавлении сильного основания (или сильной кислоты). По физическому смыслу буферная емкость численно равна количеству сильного основания (или сильной кислоты) необходимого для изменения рН буферного раствора на единицу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: универсальный иономер ЭВ-74 или другой иономер, 4 колбы на 50 мл, бюретка или пипетка, растворы CH_3COOH и CH_3COONa с концентрациями 1,0 моль/л.

Порядок выполнения работы

Готовят буферные смеси различного состава. Для этого сливают равные объемы растворов уксусной кислоты и уксуснокислого натрия приготовленных согласно табл. 1.9.

Определяют рН буферных растворов со стеклянным электродом на иономере ЭВ-74 (см. инструкцию к прибору) и строят буферную диаграмму в координатах $\text{pH} = f\left(\lg \frac{C_{\kappa}}{C_c}\right)$.

Таблица 1.9

Экспериментальные и расчетные данные

№ п/п	Буферная смесь		рН изм.	рН расч.	Количество прилитой щелочи, мл	рН	Буферная емкость β , моль
	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, моль/л	$C_{\text{CH}_3\text{COONa}}$, моль/л					
1	1,0	1,0					
2	1,0	0,5					
3	0,5	1,0					
4	1,0	0,1					

Рассчитывают рН буферных растворов по уравнению, приведенному в теоретической части работы.

Сравнивают значения рН буферных растворов, измеренные на иономере, с вычисленными по уравнению, и находят процент ошибки.

Определяют буферную емкость графическим способом. Для этого в один из буферных растворов (по указанию преподавателя) добавляют различное количество щелочи и каждый раз измеряют рН. Измерения значений рН проводят не менее 10–12 раз.

По полученным данным строят график зависимости рН от количества прилитой щелочи и по котангенсу угла наклона определяют буферную емкость $\beta = \frac{dx}{dpH}$.

Результаты измерений и расчетов оформляют в табл.1.9.

Требования к отчету. Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, график зависимости рН от количества прилитой щелочи, таблицу данных опыта, расчет буферной емкости.

Вопросы для самоподготовки

1. Буферные растворы. Основные свойства, классификация. Понятие буферной емкости.
2. Предложите электрохимическую цепь, с помощью которой возможно определить рН раствора. Запишите уравнения Нернста для электродов и всей гальванической цепи, образованной с их участием, назовите все используемые величины.
3. Расскажите о применении метода ЭДС для определения кислотности растворов электролитов. Приведите примеры гальванических элементов, используемых для определения рН. Напишите уравнение для расчета рН.
4. Напишите реакцию, протекающую на водородном электроде, и составьте уравнение зависимости электродного потенциала от концентрации и давления. Аналогичную задачу решите с хлорным электродом.
5. Вычислите рН раствора, содержащего 0,05 моль молочной кислоты и 0,122 моль ее натриевой соли в 1 л раствора. Константа диссоциации молочной кислоты $K_{\text{кисл.}} = 1,37 \cdot 10^{-4}$.
6. Найдите рН раствора, в котором потенциал хингидронного электрода равен 0,400 В.
7. Определите ЭДС элемента, составленного из хингидронного электрода, погруженного в ацетатный буферный раствор при соотношении $C_{\text{кисл.}}/C_{\text{соль}} = 1/4$, и каломельного (0,1 моль/л КСl) электрода. Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,76 \cdot 10^{-5}$.
8. Чему равен рН аммиачной смеси, приготовленной сливанием 10 мл 0,1 моль/л раствора NH_4OH и 30 мл 0,05 моль/л раствора NH_4Cl ? Константа диссоциации NH_4OH равна $1,79 \cdot 10^{-5}$; степень диссоциации NH_4Cl принять равной единице.

9. Приведите вывод уравнения для расчета pH аммиачной буферной смеси.
10. Изменяется ли (и если да, то как) термодинамическая константа диссоциации и степень диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH в водном растворе, если в раствор добавить ацетат натрия CH_3COONa ? Приведите обоснование ответа.

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Найдите pH раствора при титровании 0,001 N раствора уксусной кислоты раствором NaOH: а) до титрования; б) после нейтрализации 0,9 кислоты; в) в точке нейтрализации. Константа диссоциации уксусной кислоты $K = 1,76 \cdot 10^{-5}$. Постройте кривую титрования.

Задача 2. В 0,1 M растворе CH_3COONa ($\gamma_{\pm} = 0,791$) $\text{pH} = 8,82$. Вычислите константу и степень гидролиза соли.

Задача 3. Вычислите pH раствора, содержащего 0,05 моля молочной кислоты и 0,122 моля ее натриевой соли. Константа диссоциации молочной кислоты равна $1,37 \cdot 10^{-4}$.

Задача 4. Найдите концентрацию ионов водорода и pH раствора, содержащего 0,1 моля NH_4OH и 0,024 моля NH_4Cl . Константа диссоциации гидроксида аммония равна $1,79 \cdot 10^{-5}$.

Задача 5. Рассчитайте pH раствора, если ЭДС гальванического элемента погруженного в этот раствор и состоящего из хингидронного и каломельного электродов, равна 0,004 В при температуре 18°C.

Лабораторная работа № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Цель работы: определить средний ионный коэффициент активности раствора HCl по зависимости ЭДС цепи от концентрации раствора.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Метод активности заключается в том, что в термодинамических расчетах используют не аналитическую концентрацию компонента в растворе, а «исправленную» концентрацию (*активность*), т.е. ту концентрацию, которую бы он имел, если бы система (растворимое вещество – растворитель) была бы идеальной.

Активности катиона и аниона и связь средних активности и моляльности раствора можно выразить уравнениями:

$$a_+ = \gamma_+ m_+, \quad a_- = \gamma_- m_-, \quad a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm},$$

где γ_+ , γ_- и γ_{\pm} – коэффициенты активности катиона, аниона и средний ионный коэффициент; m_+ , m_- и m_{\pm} – моляльности катиона и аниона и средняя ионная моляльность в растворе электролита:

$$m_+ = \nu_+ m, \quad m_- = \nu_- m.$$

Определение коэффициента активности соляной кислоты методом ЭДС заключается в измерении электродвижущей силы гальванического элемента, составленного

- 1) из хингидронного и хлорсеребряного электродов



- 2) из хлорсеребряного и стеклянного электродов



Рассмотрим первый гальванический элемент. ЭДС цепи рассчитывается

$$E = \varphi_{\text{х.г.}} - \varphi_{\text{х.с.}} = \varphi_{\text{х.г.}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \varphi_{\text{х.с.}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Преобразуем уравнение:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})$$

Учитывая, что средняя ионная активность бинарного 1,1-зарядного электролита

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

и

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m,$$

получаем

$$E = E^0 + \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \cdot m = E^0 + \frac{2RT}{F} \ln m + \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}.$$

Это уравнение перепишем в виде

$$E - \frac{2RT}{F} \ln m = E^0 + \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}.$$

Для предельно разбавленного раствора

$$\lim_{\substack{m \rightarrow 0 \\ \gamma_{\pm} \rightarrow 1}} \left(E - \frac{2RT}{F} \ln m \right) = \lim_{\substack{m \rightarrow 0 \\ \gamma_{\pm} \rightarrow 1}} E^0 + \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} = E^0$$

При температуре 298 К $E + \frac{2RT}{F} \ln m = E + 0,1182 \lg m_{HCl}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: иономер ЭВ-74 или другой потенциометр, хингидронный и хлорсеребряный электроды, пипетка или мерный цилиндр, 4–6 мерных колб на 100 мл, фильтровальная бумага, раствор HCl 0,2 моль/л.

Порядок выполнения работы

По заданию преподавателя готовят 4-5 растворов соляной кислоты с концентрациями от $m = 0,1$ до $m = 0,001$ методом последовательного разбавления.

Собирают гальванический элемент из хингидронного и хлорсеребряного электродов согласно схеме



Для этого в стакан наливают 50 мл приготовленного раствора соляной кислоты, опускают платиновый и хлорсеребряный электроды и насыпают небольшое количество (на кончике перочинного ножа или скальпеля) гидрохинона.

Подготавливают иономер или потенциометр к работе (см. инструкцию к прибору). Подсоединяют провода электродов к потенциометру и измеряют ЭДС, начиная с самого разбавленного раствора. После каждого измерения электроды промывают погружением 2–3 раза в дистиллированную воду, остатки воды удаляют фильтровальной бумагой. Результаты измерений заносят в табл. 1.10.

По результатам измерений E для растворов различной концентрации кислоты строят график в координатах $[E + 0,1182 \lg m]$ от \sqrt{m} (рис.1.15).

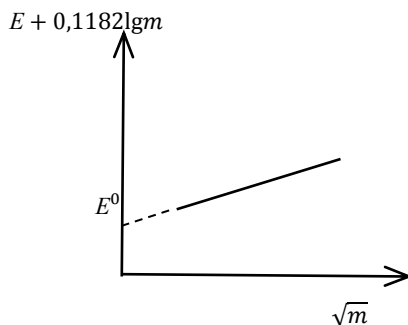


Рис. 1.15. Определение E^0 и средних ионных коэффициентов электролита

Для 1,1-электролитов $\lg \gamma_{\pm}$ пропорционален \sqrt{m} , следовательно, экстраполируя зависимость до нулевой концентрации, мы можем определить значение стандартной ЭДС используемого гальванического элемента.

Подставив значение E^0 , находим коэффициенты активности γ_{\pm} для растворов любой концентрации HCl.

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{\left[E - \frac{2RT}{F} \ln m \right] - E^0}{2RT/F}$$

Сравнивают значения коэффициентов активности рассчитанные по экспериментальным данным со справочными данными, заполняют табл.1.10.

Таблица 1.10

Концентрация HCl, моль/1000г H ₂ O	E , В	$E + \frac{2RT}{F} \ln m$	E^0 , В	$\lg \gamma_{\pm}$	γ_{\pm} эксп.	γ_{\pm} теор.

Строят график зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{m} , по которому оценивают область применимости уравнения Дебая по прямолинейному участку полученной кривой.

Требования к отчету. Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, график зависимости $[E + 0,1182 \lg m]$ от \sqrt{m} , таблицу данных опыта, расчет коэффициентов активности при различных концентрациях электролита, вывод об области применимости уравнения Дебая-Хюккеля.

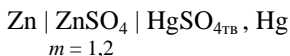
Вопросы для самоподготовки

1. Напишите выражение для средних ионных величин: активности, коэффициента активности, моляльной концентрации. Как связана средняя ионная активность с концентрацией и с полной активностью электролитов (на примере KCl , K_2SO_4).
2. Ионная сила раствора. Физический смысл, метод расчета. Определите ионную силу раствора, содержащего $0,01 \text{ m NaCl} + 0,02 \text{ m Na}_2\text{SO}_4$.
3. Теория Дебая–Хюккеля. Основные положения. Допущения, которые были использованы при выводе уравнения для среднего ионного коэффициента активности в первом приближении теории.
4. Сформулируйте правило ионной силы Льюиса и Рендалла. Запишите выражение для предельного закона Дебая-Хюккеля. Представьте графическую зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора. В области каких концентраций наблюдается линейная зависимость $\lg \gamma_{\pm} = f(\sqrt{I})$.
5. Изобразите графически зависимость среднего ионного коэффициента активности от концентрации. Объясните причину экстремальной зависимости от концентрации.
6. При моляльной концентрации m водного раствора HNO_3 определен средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} . Как определить активность азотной кислоты?
7. Поясните, в силу каких причин концентрационная зависимость среднего ионного коэффициента активности проходит через минимум. Какие уравнения могут быть использованы для описания этой зависимости в различных концентрационных областях?
8. Поясните термины «молярный», «моляльный», «рациональный» коэффициенты активности. Какова связь между ними?
9. Зависит ли ионная сила раствора от природы компонентов?

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Рассчитайте pH раствора, если ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартного водородного электрода и хингидронного в данном растворе, при 298 К равна 0,521 В. Воспользуйтесь данными приложения 5.

Задача 2. ЭДС следующего элемента при 25°C равна 1,45 В:



Пользуясь данными справочника о стандартных электродных потенциалах, рассчитайте средний ионный коэффициент активности (γ_{\pm}) ZnSO_4 в данном растворе при 25°C.

Задача 3. Используя первое приближение теории Дебая-Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов K^+ , Al^{3+} и SO_4^{2-} в $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ растворе $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ при 298 К.

Задача 4. Средний ионный коэффициент активности в 0,500 моль \cdot кг $^{-1}$ водном растворе LaCl_3 при 25°C равен 0,303. Какова ошибка в определении этой величины по первому приближению теории Дебая-Хюккеля?

Задача 5. Константа диссоциации уксусной кислоты при 25°C равна $1,75 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$. Используя первое приближение теории Дебая-Хюккеля, рассчитайте степень диссоциации кислоты, если ее моляльность равна 0,100 моль \cdot кг $^{-1}$.

II. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Лабораторная работа № 10

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОМЫЛЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА ЩЕЛОЧЬЮ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: изучить необратимую гомогенную реакцию второго порядка, изучить графический метод определения константы скорости процесса.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Общие понятия и определения кинетики

Совокупность элементарных стадий, обеспечивающих протекание данного химического превращения, называется *механизмом* сложной химической реакции.

Если реакция протекает путем прямого превращения молекул исходных веществ в молекулы продуктов реакции, то такая реакция называется *элементарной* или *простой*. Она является совокупностью большого числа однотипных *элементарных актов* химического превращения.

Элементарным химическим актом называется единичное взаимодействие частиц (молекул, атомов, ионов, радикалов и др.), в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных соединений.

Элементарные стадии могут быть *необратимыми (односторонними)*, *обратимыми (двусторонними)*, *последовательными*, *параллельными*.

Одной из главных задач химической кинетики является установление закона для скорости реакции.

В ходе всякой реакции измеряется количество участвующих в ней веществ. Поэтому изменение количества какого-либо реагента за определённое время может характеризовать скорость данной реакции.

Скорость реакции численно равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства;

$$r_i = \frac{dn_i}{Vdt}.$$

Изменение количества вещества с течением времени в закрытой системе происходит только за счет протекания в ней химической реакции. Изменения количеств каждого из реагентов не является независимыми, а связаны между собой стехиометрическими соотношениями, поэтому скорость химической реакции можно определять по изменению количества одного из веществ. Так, для выше приведенной реакции

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_D}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_F}{dt} = \mp \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt},$$

$\frac{dn_i}{V} = dc_i$, поэтому, *скорость химической реакции численно равна изменению концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени:*

$$r = \mp \frac{dc_i}{dt}.$$

Скорость реакции показывает изменение концентрации в единицу времени.

Для гетерогенной реакции выражение для скорости химической реакции принимает вид:

$$r = \mp \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt},$$

где S – площадь поверхности раздела фаз.

Молекулярность и порядок реакции

В зависимости от числа исходных частиц, непосредственно участвующих в элементарном акте реакции, различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции.

Молекулярность химической реакции равна числу атомов, молекул или других частиц, принимающих участие в элементарном акте химической реакции.

Порядок химической реакции определяется как сумма показателей степени концентраций реагентов в кинетическом уравнении.

Для реакции получения HI можно записать:

$$r_i = k_i c_{H_2} c_{I_2}.$$

Концентрации водорода и иода в данном уравнении даны в первой степени, т.е. ($n = 1+1 = 2$), таким образом, эта реакция относится к реакциям второго порядка.

Для простых реакций, протекающих в полном соответствии с их

стехиометрическим уравнением справедлив *закон действующих масс*, т.е. скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов. Для реакции типа:



кинетическое уравнение имеет такой общий вид:

$$r = k_i c_1^{v_1} c_2^{v_2},$$

где k_i – константа скорости химической реакции; v_1 и v_2 – стехиометрические коэффициенты.

Для элементарных реакций значения молекулярности и порядка реакции могут численно совпадать, однако, в большинстве случаев, такого совпадения не наблюдается.

Для сложных реакций, протекающих в несколько стадий, основное влияние на скорость реакции может оказать какая – либо промежуточная стадия, которая и определит порядок всей реакции.

Поэтому кинетическое уравнение более правильно записать в виде:

$$r = k \cdot c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot \dots \cdot c_i^{n_i},$$

где $n_i \neq v_i$.

Порядок реакции в целом есть сумма показателей степени в кинетическом уравнении данной реакции. *Порядок реакции по веществу (частный порядок)* – это показатель степени концентрации данного вещества. Порядок реакции может быть равен нулю, одному, двум, трем, дробному числу.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов. Закон действующих масс

На скорость реакции существенное влияние оказывают концентрации реагентов, давление в системе (для газовых реакций), температура, природа растворителя, присутствие катализатора и др.

Из кинетического уравнения для расчета скорости реакции видно, что *константа численно равна скорости данной реакции, если концентрации реагирующих веществ равны единице.*

Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость данной реакции, кроме концентрации реагирующих веществ.

Если реакция протекает при постоянной температуре, то константа

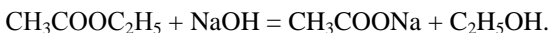
скорости является определённой величиной и может характеризовать данную реакцию.

В общем случае, для сложных реакций

$$r = \mp \frac{dc}{dt} = kc_1^{n_1}c_2^{n_2}\dots c_i^{n_i}.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция взаимодействия сложного эфира со щелочью (реакция омыления) ведется в водном растворе при небольшом избытке щелочи и протекает по второму порядку



При взаимодействии этилацетата со щелочью кислотность среды увеличивается, так как щелочь расходуется на омыление этилацетата. Если при помощи рН-метра непрерывно измерять показатель кислотности среды по ходу реакции, то можно получить кинетическую кривую в координатах рН – время. Обработав опытные данные по схеме, приведенной ниже, рассчитывают величину константы скорости реакции.

Оборудование и реактивы: иономер, термостат, стеклянный и хлорсеребряный электроды, колба мерная 100 мл – 2 шт.; колба 300 мл, раствор КОН (0,025 моль/л), этилацетат.

Порядок выполнения работы

В мерную колбу емкостью 100 мл наливают 20–30 мл дистиллированной воды и взвешивают на аналитических весах. Приливают 30–40 капель этилацетата и снова взвешивают. В колбу доливают дистиллированной воды на 1–2 см ниже метки. Закрывают пробкой и ставят ее в термостат.

Одновременно в термостат помещают мерную колбу на 100 мл, заполненную щелочью (0,025 моль/л) на 1–2 см ниже метки и колбу с дистиллированной водой. Растворы этилацетата и щелочи выдерживают в термостате 15–20 мин, затем доводят до метки уровни в мерных колбах (щелочь – щелочью, этилацетат – дистиллированной водой).

За время прогрева растворов в термостате проводят подготовку иономера к работе. Включают прибор в сеть, прогревают его, проверяют настройку шкалы по двум буферным растворам по

специальной инструкции к прибору. Затем смешивают в конической колбе на 100–150 мл 50 мл щелочи (0,025 моль/л) и 50 мл дистиллированной воды и измеряют величину рН для расчета начальной концентрации щелочи. Для измерения рН раствора используют ячейку со стеклянным и хлорсеребряным электродами.

В сухую колбу на 250–300 мл сливают растворы этилацетата и щелочи, находящиеся в термостате. Колбу с реакционной смесью оставляют в термостате и, отбирая пробы реакционной смеси в ячейку для измерения рН, и измеряют величину рН раствора через каждые 3–5 мин в течение 50–60 мин.

Началом отсчета времени будет момент сливания растворов этилацетата и щелочи. Результаты опыта сводят в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Результаты измерений и расчетов

№ опытов	Время, мин	рН	рОН	$a - x$ моль/л	x , моль/л	$b - x$, моль/л
1						
2						
...						

Начальную и текущую концентрацию щелочи a и $(a - x)$ находят по измеренному значению рН:

$$\text{рОН} = -\lg K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{рН},$$

где $\text{рН} = -\lg C_{\text{H}^+}$, $\text{рОН} = -\lg C_{\text{OH}^-}$, $\text{р}K_{\text{H}_2\text{O}} = -\lg K_{\text{H}_2\text{O}}$, $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – ионное произведение воды, константа, зависящая от температуры. В работе необходимо использовать величину $K_{\text{H}_2\text{O}}$, соответствующую температуре опыта (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Ионное произведение воды при различных температурах

$T^\circ\text{C}$	20	25	30	35
$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{14}$	0,86	1,27	1,89	2,71

Определяют концентрацию щелочи в каждый момент времени ($\text{рОН} = -\lg C_{\text{OH}^-}$), т.е. величину $(a - x)$. Начальную концентрацию этилацетата b рассчитывают, исходя из его навески, молекулярной массы и объема раствора (200 мл) по уравнению:

$$b = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V},$$

где m – масса этилацетата, M – молярная масса $C_2H_5COOCH_3$, V – объем раствора.

Текущую концентрацию этилацетата ($b-x$) вычисляют как разницу между начальной концентрацией и величиной x , определенной по уравнению

$$x = a - (a - x).$$

Расчет константы скорости проводят графическим методом.

Строят график зависимости

$$\lg \frac{b \cdot (a - x)}{a \cdot (b - x)} = f(\tau).$$

По графику определяют тангенс угла наклона и рассчитывают константу скорости реакции

$$K = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{a - b}.$$

Тангенс угла наклона рассчитывают как отношение катетов в треугольнике, выбранном на графике. Величину катетов определяют по соответствующим осям координат графика.

Требования к отчету. Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, таблицу данных опыта, расчеты концентраций щелочи и этилацетата, уравнение химической реакции, график зависимости

$$\lg \frac{b \cdot (a - x)}{a \cdot (b - x)} = f(\tau).$$

Вопросы для самоподготовки

1. Дайте определение скорости гомогенной реакции, протекающей при постоянном объеме. Напишите соответствующее выражение.
2. Дайте определение термина «молекулярность химической реакции». Какие значения может принимать молекулярность реакции и почему?
3. Что такое константа скорости гомогенной реакции? Имеет ли размерность эта величина? От каких факторов зависит ее значение?

- Выведите выражение для константы скорости односторонней гомогенной реакции первого порядка.
4. Для некоторой реакции второго порядка период полупревращения равен 10 мин. при начальной концентрации каждого из исходных веществ 0,1 моль/л. Изменится ли период полупревращения (и если да, то как?), если концентрация исходных веществ станет равной 0,2 моль/л? Приведите обоснование ответа.
 5. В каком количественном соотношении находятся константы скорости двух реакций первого порядка, если известно, что период полупревращения первой реакции в пять раз больше, чем второй?
 6. Приведите дифференциальную и интегральную формы кинетического уравнения односторонней гомогенной реакции второго порядка. Назовите величины, входящие в эти уравнения. Выведите выражение для времени полупревращения исходного вещества в данной реакции.
 7. Какие односторонние гомогенные реакции и при каких условиях могут проявлять нулевой порядок? От каких факторов зависит скорость этих реакций? Приведите кинетические уравнения в дифференциальной и интегральной формах для реакций нулевого порядка, назовите входящие в них величины. Изобразите схематически график соответствующей зависимости. Выведите формулу для времени полупревращения.
 8. Изменяется ли концентрация продукта реакции с течением времени, если реакция имеет нулевой порядок? Приведите обоснованный ответ.
 9. Приведите пример односторонней гомогенной реакции третьего порядка. Запишите соответствующие кинетические уравнения в дифференциальной и интегральной формах для частного случая стехиометрического соотношения концентраций исходных веществ в момент начала реакции. Выведите формулу для времени полупревращения.
 10. Запишите уравнение, используемое при аналитическом определении порядка реакции методом Оствальда-Нойеса, и назовите входящие в него величины.

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Определите порядок реакции $2A(g) = A_2(гв)$. Давление исходного вещества в одном опыте упало с $0,252 \cdot 10^5$ Па до $0,205 \cdot 10^5$ Па за 31 ч, а в другом опыте, который проводился в том же сосуде и при той же температуре с $0,105 \cdot 10^5$ Па до $0,102 \cdot 10^5$ Па за 20 ч.

Задача 2. Бимолекулярная реакция, для которой $C_A = C_B$, протекает за 10 мин на 25%. Сколько времени необходимо, чтобы реакция прошла на 50% при той же температуре?

Задача 3. Константа скорости реакции омыления уксусно-этилового эфира щелочью при 10°C равна $2,58 \text{ мин}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$. Найдите время половинного разложения эфира, если 1 л 0,1 н раствора эфира смешать с 1 л 0,1 н раствора щелочи. Реакция подчиняется кинетическому уравнению реакции второго порядка.

Задача 4. Реакция $A + B \rightarrow D$ второго порядка. Если начальные концентрации реагирующих веществ одинаковы, то за 500 с реакция протекает на 20%. За какое время она пройдет на 60%.

Задача 5. В некоторой реакции при изменении концентрации от 1,004 до 2,014 моль/л период полураспада уменьшается от 102 до 52 с. Вычислите порядок реакции и константу скорости.

Лабораторная работа № 11

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ЙОДИРОВАНИЯ АЦЕТОНА

Цель работы: изучить кинетику реакции йодирования ацетона при двух температурах методом отбора проб; построить кинетические кривые реакции; определить графическим и аналитическим методами среднюю константу скорости реакции при каждой температуре; рассчитать температурный коэффициент скорости реакции и величину энергии активации.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Реакция йодирования ацетона является примером реакции общего кислотно-основного катализа. Результаты большого числа исследований этого процесса указывают на независимость его скорости от концентрации галогена и его природы. Было показано, что скорость всего процесса определяется скоростью енолизации ацетона, являющейся лимитирующей стадией полного механизма реакции галогенирования ацетона.

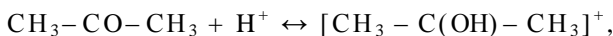
При изучении сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют *принцип независимости химических реакций*: если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций.

Реакция йодирования ацетона протекает в соответствии с уравнением:

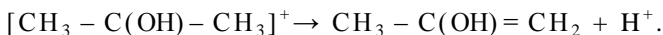


Данная реакция протекает с заметной скоростью в щелочной или кислой среде.

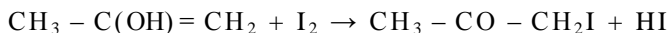
Реакция йодирования ацетона является сложной реакцией, протекающей в присутствии катализатора в две последовательные стадии. В кислой среде в присутствии ионов водорода (гидроксония) на первой стадии происходит присоединение протона к ацетону:



затем происходит превращение кетона в енол:



На второй стадии енол присоединяет йод



Как видно из уравнения второй стадии реакции, ионы водорода являются одним из продуктов реакции, и их концентрация в ходе реакции возрастает. Таким образом, реакция йодирования ацетона представляет собой последовательную двухстадийную реакцию, причем скорость первой стадии намного меньше скорости второй стадии. Поэтому скорость всей реакции определяется первой стадией (реакцией енолизации) и зависит от концентрации ацетона и ионов H^+ (кислоты), но не зависит от концентрации йода, а реакция протекает по второму порядку.

$$r = -\frac{dC}{d\tau} = k \cdot (C_{0A} - \Delta C_A) \cdot (C_{0\text{HCl}} + \Delta C_A),$$

$$k = \frac{1}{\tau(C_{0\text{aц}} + C_{0\text{HCl}})} \ln \frac{C_{0\text{aц}}(C_{0\text{HCl}} + \Delta C_A)}{C_{0\text{HCl}}(C_{0\text{aц}} - \Delta C_A)},$$

где $C_{0\text{aц}}$, $C_{0\text{HCl}}$ – соответственно начальные концентрации ацетона и ионов водорода, моль/л; ΔC_A – изменение концентрации ацетона, подвергшегося превращению за время τ , прошедшее от начала реакции (концентрация продукта реакции, моль/л).

Концентрация реагентов в каждый момент времени при выполнении данной работы определяется титриметрически. Титруя пробы реакционной смеси раствором тиосульфата натрия через некоторые промежутки времени, определяют концентрацию йода, которая численно равна изменению концентрации ацетона и ионов водорода. Чтобы остановить реакцию на время титрования, отобранные пробы выливают в раствор гидрокарбоната натрия, в результате чего связываются ионы водорода, играющие в данном случае роль катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: термостат, бюретка, пипетка 25 мл, пипетка 5 мл с делениями, мерная колба 250 мл, колба коническая 150 мл – 2 шт., 0,1 моль-экв/л I_2 в 4%-ном растворе KI, HCl с концентрацией 1 моль/л (концентрация кислоты может быть задана другой), водный раствор ацетона (0,1 моль/л), $NaHCO_3$ (0,1 моль-экв/л), $Na_2S_2O_3$ (0,01 моль-экв/л), раствор крахмала.

Порядок выполнения работы

Термостат устанавливают на заданную температуру (не ниже 25°C, поскольку при более низких температурах реакция протекает слишком медленно).

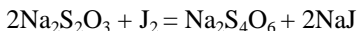
В мерную колбу емкостью 250 мл наливают 25 мл 0,1 моль-экв/л раствора йода в 4%-ном растворе KI, добавляют 25 мл 1,0 M раствора соляной кислоты (содержание кислоты может быть увеличено или уменьшено по указанию преподавателя) и добавляют такой объем дистиллированной воды (160-170 мл), чтобы до метки осталось около 30 мл.

Колбу с рабочим раствором и другую колбу с дистиллированной водой помещают в термостат и выдерживают 15–20 мин. при заданной температуре. После установления заданной температуры в колбу с реакционной смесью добавляют 25 мл водного раствора ацетона (0,1 моль/л), быстро доводят до метки добавлением дистиллированной воды, предварительно выдержанной в термостате, быстро, но тщательно перемешивают и тотчас отбирают сухой пипеткой (20 мл) первую пробу в заранее приготовленную колбу для титрования, содержащую 20 мл 0,1 моль-экв/л раствора гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$ (чтобы затормозить реакцию).

Момент сливания растворов ацетона и йода принимают за начало реакции (время отметить по часам). Колбу с реакционной смесью

закрывают пробкой во избежание улетучивания ацетона и снова ставят в термостат.

Отобранную пробу титруют 0,01 н раствором тиосульфата натрия, используя крахмал в качестве индикатора (раствор крахмала добавляют в колбу для титрования, когда окраска титруемого раствора изменится до соломенно-желтой). При этом протекает реакция образования тетратионата натрия:



За ходом реакции наблюдают путем отбора и анализа проб реакционной смеси через определенные промежутки времени.

Пробы отбирают в момент начала реакции, через 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90 мин после начала реакции. Во время отбора проб колбу из термостата вынимать не следует. Чем выше температура опыта, тем чаще следует отбирать пробы. Результаты опыта занести в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Результаты опыта

Опыт 1 (температура T_1)				Опыт 2 (температура T_2)			
t , мин	V , мл	C_x , моль/л	k	t , мин	V , мл	C_x , моль/л	k
0				0			
10				10			
20				20			
...				...			
$k_{\text{ср.}}$				$k_{\text{ср.}}$			

Начальную концентрацию ацетона $C_{\text{ац}}$ и соляной кислоты C_{HCl} в реакционной смеси следует рассчитать с учетом разбавления при приготовлении реакционной смеси.

Молярная концентрация ацетона, вступившего в реакцию C_x ко времени t определяется по уравнению

$$C_x = \frac{V_0 - V_t}{V_{\text{пробы}}} \cdot \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2},$$

где V_0 – объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование первой пробы, мл; V_t – объем раствора тиосульфата, пошедшего на титрование соответствующей пробы реакционной смеси; $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – концентрация раствора тиосульфата натрия; $V_{\text{пробы}}$ – объем пробы реакционной смеси, взятой на титрование, мл.

Расчет константы скорости проводят по уравнению для каждого момента времени, после чего находят ее среднее значение

$$k = \frac{1}{t(C_{\text{ац}} + C_{\text{HCl}})} \cdot \ln \frac{C_{\text{ац}}(C_{\text{HCl}} + C_x)}{C_{\text{HCl}}(C_{\text{ац}} - C_x)},$$

где t – время от начала опыта.

Аналогично проводят опыт при другой температуре, отличающейся на 5-15°C и также рассчитывают среднее значение константы скорости процесса.

Рассчитывают величину энергии активации E_a из уравнения

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где k_1 , k_2 – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Значение температурного коэффициента реакции γ определяют по уравнению правила Вант-Гоффа

$$\gamma = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Требования к отчету. Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, таблицу данных опыта, расчеты констант скорости для разного времени и средних значений констант скорости для разных температур, кинетические кривые, расчет энергии активации, расчет температурного коэффициента реакции.

Вопросы для самоподготовки

1. Что называют скоростью реакции? Приведите общую формулу кинетического уравнения для скорости химических реакций.
2. Изобразите схематически кинетическую кривую для односторонней гомогенной реакции первого порядка, протекающей при постоянных температуре и объеме. Запишите математические выражения, обосновывающие вид этой кривой. Чему равен тангенс угла наклона касательной к кривой по отношению к оси абсцисс?
3. Перечислите известные вам интегральные методы определения порядка реакции. Для одного из методов назовите исходные данные и основные этапы процедуры расчета.

4. Зависит ли период полупревращения в реакции второго порядка от исходных концентраций реагирующих веществ при стехиометрическом соотношении последних? Приведите обоснованный ответ.
5. Запишите реакции, представляющие схему механизма процесса в рамках теории переходного состояния. Исходя из этой схемы и основного уравнения теории, выведите выражение для скорости реакции, которое включает концентрации исходных веществ.
6. Как раскрывается физический смысл предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса по теории переходного состояния? Приведите соответствующее уравнение и назовите входящие в него величины.
7. Что такое стерический фактор? В какой теории он используется и с какой целью? Как можно вычислить стерический фактор, основываясь на экспериментальных данных о кинетических характеристиках процесса?
8. Может ли молекулярность быть больше или меньше порядка реакции? Для каких реакций порядок и молекулярность всегда совпадают?
9. Напишите уравнение, с помощью которого можно рассчитать число двойных соударений между молекулами в единицу времени в единице объема, если столкновения происходят между однородными молекулами.
10. Что учитывает трансмиссионный множитель χ в уравнении теории переходного состояния?

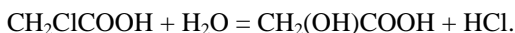
Задачи для домашнего решения

Задача 1. Рассчитайте величину предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса при 393 К, если при этой температуре константа скорости реакции равна $4,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при 413 К – $19,83 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Задача 2. Время полупревращения вещества в реакции первого порядка при 323 К составляет 120 мин, а при 353 К – 20 мин. Вычислите температурный коэффициент реакции γ .

Задача 3. Реакция $A + B = D$ второго порядка. Если исходные концентрации реагирующих веществ одинаковы, то за 500 секунд реакция проходит на 20%. За какое время она пройдет на 60%.

Задача 4. Реакция протекает по уравнению:

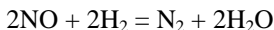


Результаты титрования проб одинаковых объемов раствором щелочи приведены ниже:

τ , мин	0	600	780	2070
V_{NaOH} , см ³	12,9	15,8	16,4	20,5

Определите порядок реакции и константу скорости.

Задача 5. Реакция восстановления оксида азота водородом протекает при $T=298$ К по стехиометрическому уравнению



Если исходные газы взяты в эквивалентных количествах при $P = 0,454 \cdot 10^5$ Па, то давление их уменьшается вдвое в течении 102 с., если же начальное давление было $0,384 \cdot 10^5$ Па, то оно уменьшится вдвое по истечению 140 с. Определите порядок реакции ($V = \text{const}$), пользуясь зависимостью между временем расхода половины вещества и начальной концентрацией.

Лабораторная работа № 12

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛФТАЛЕИНА СО ЩЕЛОЧЬЮ

Цель работы: определить константу скорости прямой и обратной реакций между фенолфталейном и щелочью при заданной температуре.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В отличие от простых (одностадийных) реакций, механизм которых совпадает со стехиометрическим уравнением реакции, подавляющее большинство химических реакций являются сложными, т.е. протекают через ряд стадий. При этом некоторые стадии протекают с участием промежуточных веществ, не являющихся ни исходными веществами, ни продуктами реакции. То есть в случае сложных реакций в системе протекают две или большее количество реакций. Совокупность элементарных стадий сложной реакции представляет *механизм реакции*.

В основе описания кинетики сложных реакций лежит принцип независимости химической реакции, согласно которому *стадии сложной реакции протекают независимо друг от друга и скорость одной из них никак не влияет на скорость остальных*.

Сложные реакции описываются кинетическим уравнением, содержащим несколько констант скоростей. К сложным реакциям относятся обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные, цепные и другие реакции.

Скорость сложной реакции определяется скоростью самой медленной ее стадии, которую называют – *лимитирующей стадией*.

Двусторонними (обратимыми) в кинетике называются реакции, которые протекают одновременно в противоположных направлениях. В ходе их протекания исходные вещества образуют продукты, которые, вступая во взаимодействие между собой, образуют снова молекулы исходных веществ. Пока скорости этих процессов неодинаковы, происходят заметные изменения количеств реагентов.

Если скорости прямого и обратного процессов становятся равными, то наступает динамическое равновесие, прямой и обратный процессы полностью компенсируют друг друга. В этом случае концентрации реагентов перестают изменяться и подчиняются термодинамическому закону действующих масс.

Для реакции с мономолекулярными стадиями типа $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$

сумма констант скоростей прямой и обратной реакций определяются по уравнению

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{k_1 a}{k_1 a - x(k_1 + k_2)}.$$

В случае равновесия скорости прямого и обратного процессов равны, уравнение для суммы констант скоростей следующее:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_p}{x_p - x},$$

где x – степень превращения вещества A , x_p – равновесная концентрация.

Равновесная концентрация x_p определяется условием равенства скоростей прямой и обратной реакций:

$$\frac{b + x_p}{a - x_p} = \frac{k_1}{k_2},$$

отсюда следует:

$$x_p = \frac{k_1 \cdot a - k_2 \cdot b}{k_1 + k_2}.$$

Кинетические кривые для обратимых реакций первого порядка приведены на рис.2.1.

Таким образом, основные характеристики двусторонних реакций можно получить, зная концентрации реагентов в начальный и произвольный моменты времени, а также равновесную концентрацию или константу равновесия $K_c = k_1/k_2$.

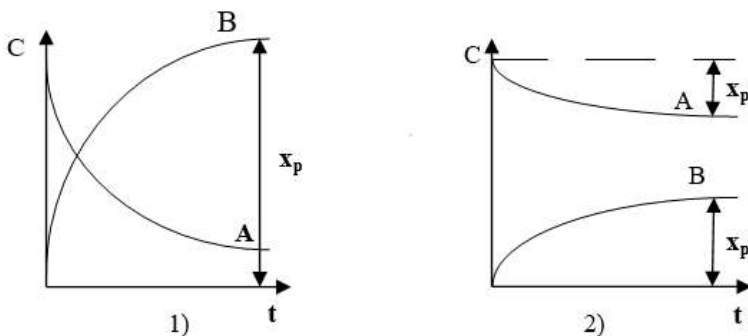
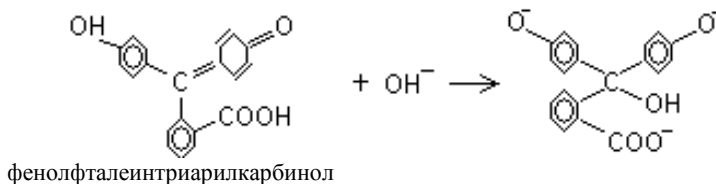


Рис. 2.1. Зависимость концентраций реагента и продукта от времени для обратимой реакции первого порядка: (1) $K > 1$; (2) $K < 1$

Интенсивность окраски щелочных растворов фенолфталеина уменьшается во времени из-за образования бесцветного соединения карбинола.



Реакция образования карбинола относится к типу кинетически обратимых реакций

$$r = k_{\text{пр}} \cdot C_{\text{ф}} \cdot C_{\text{ОН}^-} - k_{\text{обр}} \cdot C_{\text{карб.}}$$

где r – скорость процесса; $k_{\text{пр}}$, $k_{\text{обр}}$ – константы скорости прямой и обратной реакции; $C_{\text{ф}}$, $C_{\text{ОН}^-}$, $C_{\text{карб.}}$ – концентрация фенола, щелочи и карбинола соответственно.

Реакцию проводят при большом избытке щелочи ($C_{\text{ОН}^-} > C_{\text{ф}}$). Концентрацию щелочи во время опыта можно считать постоянной, а

константу скорости прямой реакции можно выразить через кажущуюся константу $k'_{\text{пр}}$:

$$k'_{\text{пр}} = k' \cdot C_{\text{OH}^-}.$$

Решение кинетического уравнения дает выражение

$$\ln(C_{\text{ф.т}} - C_{\text{ф.р}}) = -(k'_{\text{пр}} + k_{\text{обр}}) \cdot \tau + \ln(C_{\text{ф.0}} - C_{\text{ф.р}}),$$

где $C_{\text{ф.0}}$ – начальная концентрация фенолфталеина; $C_{\text{ф.т}}$ – концентрация фенолфталеина к моменту времени τ ; $C_{\text{ф.р}}$ – равновесная концентрация фенолфталеина, измеренная после 2,5 ч от начала опыта.

По графику зависимости $\ln(C_{\text{ф.т}} - C_{\text{ф.р}}) = f(\tau)$ можно найти сумму констант $k'_{\text{пр}} + k'_{\text{обр}}$.

Отношение констант находится из условия равновесия

$$\frac{k'_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{C_{\text{карб.р}}}{C_{\text{ф.р}}},$$

где $C_{\text{карб.р}}$, $C_{\text{ф.р}}$ – равновесные концентрации карбинола и фенолфталеина в системе.

Концентрацию окрашенного соединения определяют с помощью фотоэлектроколориметра – прибора, показывающего значение оптической плотности A , которая пропорциональна концентрации окрашенного соединения (фенолфталеина) в растворе.

Если выразить концентрацию фенолфталеина через показания фотоэлектроколориметра, то для нахождения константы скорости $k_{\text{пр}}$ и $k_{\text{обр}}$ нужно решить систему уравнений

$$\begin{cases} \ln(A_{\text{т}} - A_{\text{р}}) = -(k'_{\text{пр}} + k_{\text{обр}}) \cdot \tau - \ln(A_0 - A_{\text{р}}), \\ \frac{k'}{k_{\text{обр}}} = \frac{A_0 - A_{\text{р}}}{A_0}, \end{cases}$$

где A_0 , $A_{\text{р}}$, $A_{\text{т}}$ – значения оптической плотности раствора фенолфталеина начальной концентрации, неравновесной ко времени τ и равновесной концентрации соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: термостат водяной, фотоэлектроколориметр, кюветы с крышкой, раствор фенолфталеина

в водно-спиртовом растворе ($C_{\text{ф.исх.}}=3$ моль/м³), пробирки с пробками, пипетка на 2 см³ с делениями, промывалка с дистиллированной водой.

Порядок выполнения работы

Помещают в термостат в отдельных колбах или пробирках с пробками исходные растворы щелочи и фенолфталеина с заданной преподавателем концентрацией и выдерживают их в течение 15–20 мин в термостате при соответствующей температуре (см. варианты задания). Во время прогревания исходных растворов готовят к работе фотоэлектроколориметр в соответствии с инструкцией к прибору. Сливают равные объемы фенолфталеина и щелочи (по 25 мл) в один сосуд и начинают отсчет времени. Из сосуда с реакционной смесью, постоянно находящегося в термостате, периодически через рекомендованные отрезки времени от начала опыта (через 10, 15, 30, 40, 60, 90, 120, 150 мин) отбирают пробы, помещают в кювету, которую ставят в фотоэлектроколориметр и определяют значение оптической плотности A_t растворов по отношению к кювете с дистиллированной водой.

Значение A_0 определяют для исходной концентрации раствора фенолфталеина, разбавленного раствором щелочи в соответствии с вариантом задания. Значение A_p определяют для исследуемой смеси через 2,5 ч от начала опыта.

Определение оптической плотности следует вести, используя зеленый светофильтр ($\lambda = 540$ нм).

Таблица 2.4

Экспериментальные и расчетные данные

Время, мин	Оптическая плотность A	$A_t - A_p$	$\ln(A_t - A_p)$	$k'_{\text{пр}}$	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{обр}}$
0	A_0					
10	A_t					
20						
...						
120	A_p					

Для проведения опытов при температуре 40°C рекомендуется использовать фенолфталеин концентрации $C_{\text{ф.0}} = 1-3 \cdot 10^{-2}$ моль/м³ и щелочь с концентрацией $C_{\text{ОН}^-} = 50$ моль/м³. Заполняют таблицу зависимости показаний фотоэлектроколориметра от времени (табл. 2.4).

Строят график в координатах $\ln(A_{\tau} - A_p) = f(\tau)$, который представляет собой усредненную прямую. По графику находят угловой коэффициент:

$$K = \frac{\ln(A_{\tau} - A_p)_2 - \ln(A_{\tau} - A_p)_1}{\tau_2 - \tau_1},$$

где $\ln(A_{\tau} - A_p)_1$, $\ln(A_{\tau} - A_p)_2$, τ_1 , τ_2 – координаты двух точек, расположенных на усредненной прямой линии.

Далее находят константы $k'_{\text{пр}}$, $k_{\text{обр}}$, решая систему уравнений

$$\begin{cases} k'_{\text{пр}} + k_{\text{обр}} = K, \\ \frac{k'_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{A_0 - A_p}{A_p}. \end{cases}$$

Константу $k_{\text{пр}}$ находят по выражению

$$k_{\text{пр}} = \frac{k'_{\text{пр}}}{C_{\text{ОН},0}}.$$

Варианты заданий. Определить константу скорости прямой и обратной реакции при следующих начальных условиях (табл.2.5).

Таблица 2.5

Варианты заданий

Начальные условия	Вариант			
	1	2	3	4
$C_{\text{Ф},0}$, моль/л	0,001	0,002	0,003	0,002
$C_{\text{ОН},0}$, моль/л	0,050	0,050	0,050	0,050
t , °C	35	37,5	40	45

Требования к отчету. Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, таблицу экспериментальных данных, график в координатах $\ln(A_{\tau} - A_p) = f(\tau)$, расчет константы скорости прямой и обратной реакций.

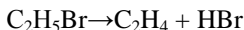
Вопросы для самоподготовки

1. В чём заключается принцип независимости протекания элементарных стадий? Для описания каких реакций он применяется?

2. Запишите систему дифференциальных кинетических уравнений, описывающую обратимую гомогенную реакцию первого порядка $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ с константами скорости прямой и обратной реакций k_1 и k_2 соответственно. Приведите схематическое изображение соответствующих кинетических кривых для случая $k_1 < k_2$.
3. Запишите уравнение для суммы констант скорости стадий обратимой гомогенной реакции первого порядка $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ и назовите входящие в него величины. Какие экспериментальные данные необходимы для определения каждой из констант скорости и как их можно получить?
4. Запишите систему дифференциальных кинетических уравнений, описывающую параллельные гомогенные реакции первого порядка $A \rightarrow B$, $A \rightarrow D$ с константами скорости k_1 и k_2 соответственно. Приведите схематическое изображение соответствующих кинетических кривых.
5. Сформулируйте эмпирическое правило Вант-Гоффа, используемое в кинетическом описании химических реакций. Запишите соответствующее уравнение, назовите используемые величины, укажите ограничения применимости этого уравнения.
6. Запишите уравнение Аррениуса в дифференциальной и интегральной формах. Справедливо ли это уравнение для скорости химической реакции? Поясните, почему. При каком условии (допущении) чаще всего выполняется интегрирование уравнения Аррениуса? Справедливо ли это условие в общем случае?
7. Как связаны между собой теплота активации ΔH^\ddagger и экспериментально определяемая энергия активации E_a для реакции первого порядка согласно теории абсолютных скоростей реакций?

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Для реакции



параметры уравнения Аррениуса равны: $A = 7,2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $E = 218,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

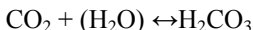
Рассчитайте энтропию и энергию Гиббса активации этой реакции при 200°C .

Задача 2. Используя теорию столкновений и теорию активированного комплекса, рассчитайте энергию активации для столкновения двух

атомов при 300 К. Радиусы атомов равны 0,066 и 0,099 нм; атомные массы – 16 и 35 г·моль⁻¹.

Задача 3. Если реакция первого порядка имеет энергию активации 25 ккал/моль и предэкспоненциальный множитель A равен $5,0 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, то при какой температуре период полураспада для этой реакции будет равен: а) 1 мин, б) 30 сут?

Задача 4. Для реакции



(скобки обозначают, что H_2O не входит в выражение для константы равновесия и в кинетическое уравнение) $\Delta H^\circ = 1130 \text{ кал/моль}$, $\Delta S^\circ = -8 \text{ кал/(К} \cdot \text{моль)}$. При 25 и 0° С значения k_1 равны соответственно 0,0375 и 0,0021 с⁻¹. Рассчитайте: а) энергию активации прямой реакции, б) энергию активации обратной реакции, в) константу скорости обратной реакции при 25°С, и г) константу скорости обратной реакции при 0°С, принимая, что в этом интервале температур ΔH° не зависит от температуры.

Задача 5. Период полураспада для химической реакции первого порядка $A \rightarrow B$ равен 10 мин. Какой процент вещества A останется после двух часов?

Лабораторная работа № 13

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ И КАРБОНАТОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТАХ

Цель работы: определить кажущуюся константу скорости процесса в зависимости от природы твердой фазы, состояния ее поверхности, пористости и концентрации кислоты в растворе.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Гетерогенные реакции

Реакции, протекающие на границе раздела фаз называются *гетерогенными*. Примерами гетерогенных процессов могут служить процессы

растворения, кристаллизации, испарения, реакции горения топлива, окисления металлов кислородом, электрохимические процессы на границе раствор электролита – электрод и т.п.

Одной из особенностей гетерогенных процессов является зависимость их протекания от размеров и состояния поверхности раздела фаз, а также от скорости их относительного движения.

Второй особенностью является многостадийность гетерогенных реакций.

Можно выделить пять стадий:

- доставка реагента к поверхности твердого тела (диффузия);
- адсорбция вещества на поверхности;
- собственно химическая реакция;
- десорбция продуктов с поверхности;
- отвод продуктов от поверхности в объём.

Вследствие того, что эти стадии протекают последовательно, скорость всего многостадийного процесса определяется скоростью самой медленной, *лимитирующей* стадии. Если лимитирующей стадией является сама химическая реакция, говорят, что процесс протекает в *кинетической области*. Если лимитирующей стадией является подвод-отвод (диффузия), говорят, что процесс протекает в *диффузионной области*. Температура сильнее влияет на скорость химических процессов, чем на диффузию. Поэтому гетерогенная химическая реакция при изменении температуры может перейти из кинетической области в диффузионную.

Если реакция протекает в кинетической области, то скорость химической реакции меньше скорости диффузии и химическая стадия тормозит суммарный процесс. При повышении температуры скорость химической реакции сильно возрастает и может оказаться больше скорости диффузии. В этом случае суммарный процесс лимитируется диффузией, т. е. реакция протекает в диффузионной области.

Для гетерогенных процессов важны процессы диффузии. *Диффузия* – это перемещение молекул вещества в неподвижной среде под влиянием градиента концентрации. Известны два закона диффузии Фика.

Согласно *первому закону Фика*, масса вещества dm , переносимого путем диффузии в направлении некоторой оси x через перпендикулярную этому направлению площадку за время dt , пропорциональна площади S этой площадки, времени и градиенту концентрации $\frac{dc}{dx}$ вдоль этого направления:

$$dm = -DS \frac{dc}{dx} dt,$$

$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$, где D – коэффициент диффузии, r – радиус частицы, N_A – число Авогадро, η – вязкость среды.

Знак минус в формуле показывает, что процесс диффузии направлен в сторону уменьшения концентрации.

Скорость диффузии - скорость прохождения определенного количества вещества через данное поперечное сечение в единицу времени

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}.$$

Зависимость концентрации от времени для фиксированного сечения определяется при помощи *второго закона Фика*:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}.$$

Если концентрация вещества изменяется только с расстоянием и не изменяется во времени, то диффузия имеет *стационарный характер*.

Взаимодействие минеральных кислот с оксидами и карбонатами металлов относится к гетерогенному процессу, скорость которого определяется в основном величиной удельной поверхности твердого тела и концентрацией кислоты.

Растворение оксидов и карбонатов в минеральных кислотах описывается кинетическим уравнением необратимых реакций первого порядка.

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot S \cdot C_k$$

где S – поверхность твердой фазы; C_k – концентрация кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: термостат, стеклянный сосуд с мешалкой, бюретка 25 мл, пипетка 10 мл, колбы для титрования 150 мл – 3 шт., кислота HCl (0,02 моль/л, 0,05 моль/л, 0,1 моль/л); щелочь NaOH (0,02 моль/л, 0,05 моль/л, 0,1 моль/л). Материалы: мрамор, доломит, известняк, MgO, BaO.

Порядок выполнения работы

В стакан емкостью 300–500 мл наливают 200 мл минеральной кислоты выбранной концентрации, помещают в термостат и нагревают до заданной температуры. Берут из стакана пробу кислоты объемом 10 мл и титруют её эквимольным раствором щелочив присутствии

фенолфталеина, рассчитывая начальную концентрацию кислоты в растворе.

При помощи линейки определяют размеры исследуемого образца оксида или карбоната и вычисляют площадь его поверхности.

Образец помещают в полиэтиленовую сетку и опускают в раствор с кислотой, отмечая время начала реакции. Включают магнитную мешалку и проводят опыт при перемешивании раствора с постоянным числом оборотов мешалки.

Периодически через определённые промежутки времени из реакционного сосуда пипеткой отбирают пробы по 10 мл, помещают их в колбу для титрования, добавляют в колбу по 20–30 мл дистиллированной воды и титруют в присутствии фенолфталеина щелочью с концентрацией, эквимолярной начальной концентрации кислоты до появления розовой окраски.

Промежутки времени между отбором проб для титрования зависят от температуры опыта, концентрации кислоты и площади поверхности образца. Для образцов с поверхностью порядка 6 – 10 см² рекомендуется брать пробы для титрования через 3 – 5 мин для 3 – 4 первых проб, затем промежутки времени между отбором проб увеличиваются примерно в 1,5 раза, если начальная концентрация кислоты равна 0,05 моль/л.

При одной температуре нужно отобрать не менее 7 – 10 проб.

По результату титрования определяют концентрацию кислоты в реакционной смеси для каждого значения времени t

$$C_t = \frac{V_{\text{щ}} \cdot N_{\text{щ}}}{V_{\text{к}}}.$$

где $V_{\text{к}}$ – объем щелочи, пошедшей на титрование пробы, мл; $N_{\text{щ}}$ – концентрация щелочи; $V_{\text{к}}$ – объем пробы (10 мл). Исходную концентрацию кислоты C_0 определяют, оттитровав пробу кислоты (10 мл) до начала реакции.

Данные опыта заносят в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Экспериментальные и расчетные данные

Время от начала реакции t , мин	Объем щелочи, пошедший на титрование, мл	Концентрация кислоты (C_t), М	$\ln \frac{C_0}{C_t}$	K
3				
6				

По экспериментальным данным строят график зависимости

$$\ln \frac{C_o}{C_t} = f(t)$$

График представляет собой усредненную прямую линию, описываемую уравнением

$$\ln \frac{C_o}{C_t} = K \cdot S \cdot t = K' \cdot t,$$

где K – истинная константа скорости реакции; K' – кажущаяся константа скорости реакции; S – поверхность твердой фазы.

Отсюда

$$K' = \frac{\Delta \ln \frac{C_o}{C_t}}{\Delta t} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Значение $\operatorname{tg} \alpha = K'$ находят по графику, используя координаты двух точек, расположенных на прямой.

Зная K' , рассчитывают значение истинной константы K по формуле

$$K = \frac{K'}{S}.$$

Требования к отчету. Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, таблицу экспериментальных данных, расчеты кажущейся и истинной константы скорости реакции.

Вопросы для самоподготовки

1. Дайте определение гетерогенным химическим реакциям. Приведите примеры.
2. Получите и проанализируйте уравнение зависимости скорости диффузии гетерогенного процесса от концентрации реагирующего вещества в растворе (концентрация выражена в моль/л).
3. Приведите схематически график зависимости $\ln k = f(1/T)$ для гетерогенной химической реакции. Укажите кинетическую и диффузионную области.
4. Приведите и проанализируйте уравнения зависимости скорости

гетерогенного процесса от температуры. Покажите, когда процесс будет идти в диффузионной области, а когда в кинетической при изменении температуры.

5. Покажите связь между коэффициентом массопередачи и коэффициентом диффузии.
6. Приведите и проанализируйте уравнение Щукарева для процессов растворения.
7. Дайте определение топохимическим реакциям. Приведите примеры. Сформулируйте физический смысл константы скорости топохимической реакции.
8. В какой области (диффузионной или кинетической) вероятнее всего будет протекать химический процесс, если энергия активации равна 125 кДж/моль?
9. Расскажите о стационарной и нестационарной диффузии.

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Кусок мрамора с постоянной площадью поверхности растворяется в 1 л 1 н. HCl, причем в течение первой минуты скорость растворения равна 5 г/мин. Раствор перемешивают с постоянной скоростью. Определите объем CO₂ (измеренный при н.у.), выделяющийся в течение 20 мин, а также время, необходимое на выделение такого же объема газа при погружении идентичного куска мрамора в 2 л той же кислоты.

Задача 2. Гипс CaSO₄·2H₂O растворяется в воде при 298 К. скорость перемешивания постоянная. Объем жидкой фазы 1 л. Площадь поверхности S неизменна и равна 31,55 см². Коэффициент диффузии D равен 1,45 см²/сут. Результаты опытов:

t , мин.	0	5	10
Концентрация в 50 см ³ , г	0,027	0,048	0,063

Установите тип потока. Вычислите концентрацию насыщенного раствора (г) в 50 см³; $k = DS/\delta V$.

Задача 3. Реакцию окисления бромистого водорода исследовали при различных температурах. При этом была получена следующая зависимость константы скорости от температуры:

T , К	700	762	800
k , см ³ /(моль·с)	5,1	46,2	151,0

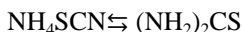
Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель при 800 К.

Задача 4. За течением реакции $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ следили по изменению давления. В различные моменты времени давление в системе при постоянных V и T повышалось следующим образом:

Время, с	100	200	400	600
ΔP , мм.рт.ст	11,0	22,0	38,0	53,0

Начальное давление в системе равнялось 200 мм.рт.ст. Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости (вместо концентрации можно взять давления).

Задача 5. Константа скорости прямой реакции



При 298 К равна $7,66 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$. Константа равновесия при этой температуре равна 1,30. В начальный момент времени присутствует только роданид аммония. Определите время, за которое прореагирует 40% исходного вещества.

Лабораторная работа № 14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ

Цель работы: определить напряжение разложения различных электролитов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Кинетика электрохимических процессов является разделом химической кинетики, в котором изучается протекание электрохимической реакции во времени. Электрохимический процесс является разновидностью гетерогенного процесса, так как он протекает на границе двух фаз: металл – раствор электролита.

Электрохимические реакции идут под действием поляризующего источника тока. Электрохимическая реакция проводится в электрохимической ячейке, состоящей из раствора электролита (ионный проводник), в который погружены два электрода (электронные проводники). Электрод, который присоединен к положительному полюсу источника напряжения (тока), называется

анодом, к отрицательному полюсу – *катодом*. От источника тока электроны идут к катоду.

Электрохимическая ячейка – это устройство, позволяющее провести окислительно-восстановительную реакцию с увеличением энергии Гиббса (не самопроизвольный процесс) за счет электрической работы, полученной от внешнего источника напряжения. Происходящие в электрохимической ячейке реакции окисления-восстановления приводят к разложению растворенного вещества или растворителя (воды). Это явление, называемое *электролизом*, подчиняется законам Фарадея.

Первый закон Фарадея. Масса вещества m , выделяемая на электроде электрическим током, прямо пропорциональна количеству электричества Q , прошедшему через электролит:

$$m = \mathcal{E} \cdot Q = \mathcal{E} \cdot I \cdot \tau,$$

где I – сила тока, А; τ – время пропускания тока, с ; \mathcal{E} – электрохимический эквивалент вещества.

Второй закон Фарадея. Массы различных веществ, выделяемые одним и тем же количеством электричества, прямо пропорциональны их молярным массам эквивалентов ($M_{\text{эк}}$):

$$m_1 : m_2 : m_3 = M_{\text{эк}1} : M_{\text{эк}2} : M_{\text{эк}3}.$$

Для выделения 1 моль–экв вещества требуется пропустить через электролит количество электричества, равное числу Фарадея F .

Формула, объединяющая оба закона Фарадея, имеет вид:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F}.$$

где M – молярная масса вещества, n – изменение заряда иона во время электролиза.

Важной характеристикой рентабельности работы установок для проведения электролиза является **выход по току** (η , %) :

$$\eta, \% = (m_{\text{пр}} / m_{\text{теор}}) \cdot 100 = (Q_{\text{пр}} / Q_{\text{теор}}) \cdot 100 ,$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса фактически выделившегося при электролизе вещества на электроде; $m_{\text{теор}}$ – масса вещества, которая должна была выделиться в соответствии с законом Фарадея, $Q_{\text{теор}}$ – количество электричества, необходимое для выделения данного количества вещества в соответствии с законом Фарадея; $Q_{\text{пр}}$ – количество электричества, практически затраченное на выделение того же количества вещества.

При прохождении электрического тока через ячейку потенциалы электродов отклоняются от равновесных значений. Поэтому внешнее напряжение должно превышать разность потенциалов не равновесных, а поляризованных электродов. Эта разность называется *напряжением разложения*.

Признаком необратимости электрохимических процессов служит отклонение электродных потенциалов от равновесных значений – *электрохимическая поляризация*.

Общей причиной поляризации является замедленность отдельных стадий электродного процесса.

Количественно явление поляризации характеризуется перенапряжением на электроде равным разности равновесного электродного потенциала и потенциала под током.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: электролизер, ячейка с двумя электродами, растворы электролитов NaCl; Na₂SO₄; KOH; KCl; CuSO₄ с концентрацией 1,0 моль/л.

Порядок выполнения работы

Для определения напряжения разложения различных веществ собирают электрическую схему, представленную на рис. 2.2.

Для работы применяют электролитическую ячейку. Ячейка представляет собой стеклянный сосуд, в который впаяны два электрода. Перед опытом ячейку тщательно промывают дистиллированной водой и ополаскивают исследуемым раствором. Затем ячейку заполняют исследуемым электролитом до полного погружения электродов.

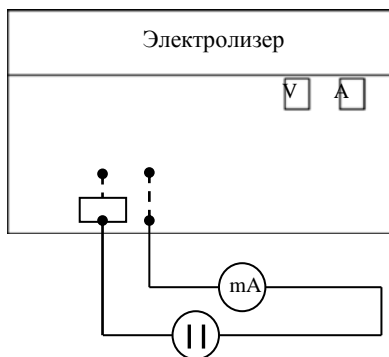


Рис.2.2. Электрохимическая схема для определения напряжения разложения

На ячейку подают возрастающее напряжение, отмечая по амперметру величину тока. Увеличивать напряжение следует на 0,2–0,3 В.

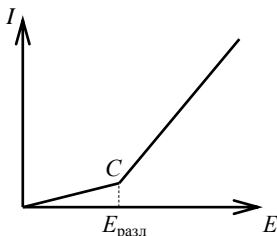


Рис.2.3. Кривая напряжения разложения

Строят график зависимости силы тока от напряжения $I = f(E)$ и находят E разложения (рис 2.3).

Меняют раствор и более точно определяют положение точки C , незначительно увеличивая напряжение (0,05 В) при подходе к этой точке.

Результаты измерений записывают в табл.2.7:

Таблица 2.7

Экспериментальные данные

№ п/п	Раствор электролита, его концентрация	E , В	I , мкА	$E_{\text{разл.}}$, В

Требования к отчету. Отчет должен содержать описание цели работы и порядка выполнения работы, график зависимости силы тока от напряжения для исследуемых электролитов, таблицу данных опыта,

уравнения реакций, протекающих на электродах, вывод о причинах возникновения напряжения разложения в исследуемой системе.

Вопросы и задания для самоподготовки

1. Что означает термин электродная поляризация?
2. Каковы возможные причины поляризации?
3. Каковы основные положения теории концентрационной поляризации?
4. Понятие о перенапряжении. Приведите вывод уравнения Тафеля.
5. Приведите график зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока при выделении водорода из водных растворов HCl.
6. Каково значение перенапряжения водорода в электродных процессах?
7. По каким признакам отличают химическую поляризацию от концентрационной?
8. Какими путями можно снизить перенапряжение на электродах?
9. Расскажите о явлении электролиза.
10. Влияет ли ионная сила раствора на перенапряжение водорода?

Задачи для домашнего решения

Задача 1. При выделении водорода на ртутном электроде в 0,01 моль/л растворе HCl при потенциале $\varphi = -1,133$ В (электрод сравнения – нормальный водородный электрод) ток равен 601 мкА, а при $\varphi = -1,342$ В ток равен 0,038 мкА. Площадь электрода 1,2 см². Определите коэффициенты a и b в уравнении Тафеля ($T = 298$ К).

Задача 2. Полярограмма в растворе, содержащем ионы Pb^{2+} , имеет высоту волны, соответствующую 6,2 мкА (среднее значение предельного тока). Определите коэффициент диффузии свинца, если известно, что концентрация ионов свинца равна $1,15 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, скорость капания 1,2 мг/с, $\tau = 4$ с.

Задача 3. Через раствор сульфата меди проходит ток силой 1,5 А. Определите теоретический выход меди в течение 1 часа.

Задача 4. При помощи электролиза воды требуется получить 0,6 л гремучего газа при 293 К и 740 мм.рт.ст. Сколько для этого потребуется времени, если сила тока равна 2 А?

Задача 5. Металлический предмет требуется покрыть слоем никеля толщиной 0,3 мм. Площадь поверхности покрываемого предмета равна 100 см². Плотность никеля 9,0 г/см³. Сколько времени требуется пропускать ток силой 3 А, если выход по току составляет 90%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При рассмотрении химических процессов приходится решать два главных вопроса. Во-первых, может ли в данных условиях произойти определенный процесс, и, во-вторых, с какой скоростью он произойдет.

Физическая химия изучает различные свойства веществ в зависимости от химического состава и строения, закономерности химических процессов, влияние внешних условий на протекание таких процессов.

Связи между материальными объектами многообразны, бесконечны и неисчерпаемы. В науке неизбежны абстракции и приближенные модели. Они полезны и целесообразны, но должны использоваться в определенных границах. Таковы понятия идеального газа и идеального раствора, равновесной и изолированной систем, обратимого процесса, широко используемые в физической химии, хотя не всегда или лишь приближенно пригодные для реальных систем.

Теоретический характер предмета требует знаний основ физики, общей химии, высшей математики. В свою очередь, физическая химия служит теоретической базой для многих технологических дисциплин, позволяет решать задачи эффективного управления производством. Физическая химия позволяет решить задачу получения новых веществ и материалов на их основе и ряд других задач.

Таким образом, физическая химия имеет большое значение для химической промышленности и других отраслей промышленности, развитие которых неразрывно связано с химическими процессами.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Производные единицы системы СИ и некоторые физические величины

Название величины	Единицы измерения	Обозначение	Размерность	Численные значения
Объем	кубический метр	V	$\text{м}^3 = 10^3 \text{ л}$	
Сила	ньютон	F	$\text{Н} = \text{м} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$	
Давление	паскаль	P	$\text{Па} = \text{Н}/\text{м}^2$	$1,013 \cdot 10^5$ (н.у.)
Давление	торр	P	торр = =101325/760Па	
Энергия	джоуль	E	$\text{Дж} =$ = $\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$	
Электрический заряд	кулон	q	$\text{Кл} = \text{А} \cdot \text{с}$	
Электрический потенциал	вольт	φ	$\text{В} =$ = $\text{Дж} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	
Электрическое сопротивление	ом	Ω	$\text{Ом} = \text{В} \cdot \text{А}^{-1}$	
Длина	ангстрем	L	$\text{\AA} = 10^{-10} \text{ м}$	
Атомная единица массы			А.е.м.	$1,6606 \cdot 10^{-27}$
Молярная масса		M	кг/моль	
Молярный объем		V_M	$\text{м}^3/\text{моль}$	$22,4 \cdot 10^{-3}$ (н.у.)
Постоянная Авогадро		N_A	моль^{-1}	$6,022045 \cdot 10^{23}$
Газовая постоянная		R	Дж/(К·моль)	8,31441
Плотность		ρ	кг/м ³	

Приставки для обозначения кратных и дольных величин СИ

Множитель	Приставка	Обозначение
10^{12}	тера	Т
10^9	гига	Г
10^6	мега	М
10^3	кило	к
10^2	гекто	г
10^1	дека	да
10^{-1}	деци	д
10^{-2}	санти	с
10^{-3}	милли	м
10^{-6}	микро	мк
10^{-9}	нано	н
10^{-12}	пико	п
10^{-15}	фемто	ф
10^{-18}	атто	а

**Предельная эквивалентная электропроводность ионов
(λ_{∞} , Ом $^{-1}$ ·(моль-экв) $^{-1}$ ·см 2) в воде при 25°C
и температурный коэффициент электропроводности**

Ионы	λ_{∞}	$\alpha \cdot 10^2$	Ионы	λ_{∞}	$\alpha \cdot 10^2$
1	2	3	4	5	6
КАТИОНЫ					
Ag $^+$	61,9	1,94	Na $^+$	50,1	2,08
1/3Al $^{3+}$	63,0	2,1	1/2Ni $^{2+}$	54,0	2,0
1/2Ba $^{2+}$	63,6	2,0	1/2Pb $^{2+}$	70,0	1,78
1/2Ca $^{2+}$	59,5	2,1	1/2Zn $^{2+}$	54,0	1,85
1/2Cd $^{2+}$	54,0	2,0	Tl $^+$	74,7	1,76
1/2Co $^{2+}$	49,0	2,0	1/2Sr $^{2+}$	59,4	2,0
1/3Cr $^{3+}$	67,0	2,0	Rb $^+$	77,8	2,07
Cs $^+$	77,2	1,9	(CH $_3$) $_4$ N $^+$	44,9	1,56
1/2Cu $^{2+}$	55,0	2,4	(C $_2$ H $_5$) $_4$ N $^+$	32,6	1,93
1/2Fe $^{2+}$	53,5	2,4	(C $_3$ H $_7$) $_4$ N $^+$	23,4	1,52
1/3Fe $^{3+}$	68,0	2,0	UO $_2^+$	32,0	2,0
H $_3$ O $^+$	349,8	1,42	1/3La $^{3+}$	69,6	1,5
1/2Hg $^{2+}$	63,6	2,0	Li $^+$	38,6	2,14

Продолжение прил.3

1	2	3	4	5	6
КАТИОНЫ					
$1/2\text{Hg}_2^{2+}$	68,6	2,0	$1/2\text{Mg}^{2+}$	53,0	2,18
NH_4^+	73,7	1,87	$1/2\text{Mn}^{2+}$	53,5	2,5
K^+	73,5	1,87			
АНИОНЫ					
Br^-	78,14	1,85	NO_3^-	71,46	1,84
Cl^-	76,35	1,94	OH^-	198,3	1,96
ClO_3^-	64,6	2,12	$1/3\text{PO}_4^{3-}$	69,0	2,0
CN^-	78,0	2,0	$1/2\text{S}^{2-}$	53,5	2,0
$1/2\text{CO}_3^{2-}$	69,3	1,92	$1/2\text{SO}_3^{2-}$	72,0	2,0
$1/2\text{CrO}_4^{2-}$	85,0	2,1	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	80,0	2,06
F^-	55,4	2,1	$1/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	87,4	2,0
$1/3\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	99,1	2,0	HCOO^-	54,6	2,0
$1/4\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	111,0	2,0	CH_3COO^-	40,9	2,06
HCO_3^-	44,5	2,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	35,8	2,0
HSO_4^-	52,0	2,0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	32,3	2,0
I^-	76,8	1,92	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	39,8	2,0
MnO_4^-	61,6	2,24	$1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	74,0	2,0

Приложение 4

Средние ионные коэффициенты (γ_{\pm}) для ионов в зависимости от ионной силы (I) раствора

I	Однозарядные ионы	Двухзарядные ионы	Трехзарядные ионы	Четырехзарядные ионы
-	0,99	0,95	0,9	0,83
$2 \cdot 10^{-4}$	0,98	0,94	0,87	0,77
$5 \cdot 10^{-4}$	0,97	0,90	0,80	0,67
$1 \cdot 10^{-3}$	0,96	0,86	0,73	0,56
$2 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,81	0,64	0,45
$5 \cdot 10^{-3}$	0,92	0,72	0,51	0,30
$1 \cdot 10^{-2}$	0,89	0,63	0,39	0,19
$2 \cdot 10^{-2}$	0,87	0,57	0,28	0,12
$5 \cdot 10^{-2}$	0,81	0,44	0,15	0,04
$1 \cdot 10^{-1}$	0,78	0,33	0,08	0,01
$2 \cdot 10^{-1}$	0,70	0,24	0,04	0,003
$3 \cdot 10^{-1}$	0,66	-	-	-
$5 \cdot 10^{-1}$	0,62	-	-	-

Стандартные электродные потенциалы при 25°C

Электроды, обратимые относительно катиона		
$\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
$\text{Ni}^{2+}, \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0,240
$\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}^+, \text{H}_2(\text{г.})$	$\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{г.})$	0,0
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$	0,337
Ag^+, Ag	$\text{Ag}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Ag}$	0,799
Электроды, обратимые относительно аниона		
$\text{I}_2(\text{тв.}), \text{I}^-$	$\frac{1}{2}\text{I}_2(\text{г.}) + \text{e} \rightarrow \text{I}^-$	0,536
$\text{Br}_2(\text{ж.}), \text{Br}^-$	$\frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{г.}) + \text{e} \rightarrow \text{Br}^-$	1,065
$\text{Cl}_2(\text{г.}), \text{Cl}^-$	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{г.}) + \text{e} \rightarrow \text{Cl}^-$	1,360
Электроды второго рода		
$\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-, \text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268
$\text{AgIO}_3, \text{IO}_3^-, \text{Ag}$	$\text{AgIO}_3 + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	0,354
$\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{SO}_4^{2-}, \text{Ag}$	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0,654
Окислительно-восстановительные электроды		
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,150
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ (\text{Pt})$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightarrow \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} (\text{Pt})$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,360
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-} (\text{Pt})$	$\text{MnO}_4^- + \text{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
$\text{MnO}_4^-, \text{OH}^-, \text{MnO}_2 (\text{Pt})$	$\text{MnO}_4^- + 3\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,588
$\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 (\text{Pt})$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	0,699
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{MnO}_4^-, \text{H}^+, \text{Mn}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{MnO}_4^- + 5\text{e} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,510
$\text{PbO}_2, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{PbSO}_4 (\text{Pt})$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
Потенциалы каломельного электрода ф. В		
$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl} (\text{насыщ.})$		0,2415
$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl} (1,0 \text{ M})$		0,2812=
		=φ(н.к.э.)
$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl} (0,1 \text{ M})$		0,3341

Библиографический список

1. *Афанасьев Б.Н.* Физическая химия/Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. – 1-изд. – СПб: «Лань», 2012. – 416с.
http://e.lanbook.com/books/element.Php.pl1_cid=25&pl1_id=4312
2. *Кругляков, П.М.* Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высшая школа, 2005. – 319 с.
3. *Стромберг А.Г.* Физическая химия /А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко –М.: ВШ, 2009. – 527с
4. . Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – 11-е изд., испр. и перераб. – М. ООО ТИД «Аз-book», 2009. – 240с.
5. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие для вузов/ В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. – М.: Экзамен, 2005. – 408 с.
6. *Сметанина Е.И.* Лабораторный практикум по физической химии: учебное пособие / Е.И. Сметанина, В.А. Колпаков; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 272 с.
7. *Анисимова Л.С., Пикула Н.П., Михеева Е. В.* Практикум по физической и коллоидной химии. Учебное пособие/ Л.С. Анисимова ,Н.П. Пикула, Е.В. Михеева. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 108 с.
8. Коллоидная химия. Учеб. для университетов и хим.-технол. вузов. / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина – 3-е изд., перераб. и доп.– М.: Юрайт, 2013. – 448 с.
9. Ю. Г. Фролов. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Альянспресс, 2009. – 464 с.
10. *Голиков Г.А.* Руководство по физической химии. Учеб. пособие для хим.-техн. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1988. – 383 с

Учебное издание

Мухачева Валентина Дмитриевна
Полужктова Валентина Анатольевна

Физическая химия
Часть II

Лабораторный практикум

Подписано в печать 10.03.21	Формат 60x84/16. Усл.печ. л. 6,8. Уч.-изд. л. 7,3
Тираж 70 экз.	Заказ Цена

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

