

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. К. Болвако,
И. А. Великанова, А. А. Затюпо

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ
ЗАОЧНОЙ ФОРМЫ ОБУЧЕНИЯ

Рекомендовано
учебно-методическим объединением высших учебных заведений
Республики Беларусь по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов учреждений
высшего образования химико-технологических специальностей
заочной формы обучения

Минск 2015

УДК 544(076.5)
ББК 24.5я73
Б79

Рецензенты :

кафедра химии Белорусского государственного университета
информатики и радиоэлектроники (кандидат технических наук,
доцент, заведующий кафедрой, *С. А. Павлюковец*);
кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии
Белорусского государственного аграрного
технического университета *С. В. Слонская*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Болвако А. К.

Б79 Физическая химия. Лабораторный практикум : учеб.-метод.
пособие для студентов химико-технологических специальностей
заочной формы обучения / А. К. Болвако, И. А. Великанова,
А. А. Затюпо. – Минск : БГТУ, 2015. – 80 с.

ISBN

Учебно-методическое пособие содержит описание лабораторных работ по разделам «Термохимия», «Химическое равновесие», «Электропроводность растворов электролитов», «Равновесная электрохимия» и «Химическая кинетика» дисциплин «Физическая химия» и «Общая, неорганическая и физическая химия». Приведены задачи и вопросы для самоподготовки, а также необходимые справочные данные. Уделено внимание компьютерным методам обработки экспериментальных результатов. Пособие предназначено для студентов заочного факультета химико-технологических и инженерно-технических специальностей.

УДК 544(076.5)
ББК 24.5я73

ISBN

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2015
© Болвако А.К., Великанова И.А.,
Затюпо А.А.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическая химия является фундаментальной наукой и служит основой при изучении практически всех химико-технологических дисциплин. Задачей данного практикума является приобретение студентами-заочниками умений и навыков экспериментальной работы по физической химии. Выполнение лабораторных работ позволит студентам самостоятельно делать выводы из полученных экспериментальных данных и тем самым более глубоко и полно усвоить теоретический материал.

Практикум охватывает основные разделы курса «Физическая химия» и содержит описание лабораторных работ по разделам «Термохимия», «Химическое равновесие», «Электропроводность растворов электролитов», «Равновесная электрохимия» и «Химическая кинетика».

В практикуме изложены основные требования по обработке и представлению результатов физико-химических измерений. Большинство лабораторных работ содержит краткие теоретические сведения, позволяющие уяснить основные закономерности, лежащие в основе исследуемого явления. Для проверки усвоения теоретического материала в практикум включены вопросы и задачи для самоподготовки.

Лабораторный практикум предназначен для студентов заочного факультета, обучающихся по специальностям 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств», 1-36 07 01 «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов», 1-53 01 01 «Автоматизация технологических процессов и производств».

Лабораторный практикум соответствует образовательным стандартам и учебным программам учреждений высшего образования по дисциплинам «Физическая химия» и «Общая, неорганическая и физическая химия».

В практикум вошли лабораторные работы, описанные в кафедральных изданиях [1–6], а также новые работы, адаптированные для выполнения студентами заочного факультета во время лабораторно-

экзаменационной сессии. В приложении приведены инструкции по работе на приборах, задействованных в лабораторном практикуме.

Особенностью данного издания является широкое привлечение для обработки экспериментальных результатов, получаемых при выполнении лабораторных работ, прикладного программного обеспечения на основе электронных таблиц, позволяющего осуществлять обработку экспериментальных данных с помощью различных математических и графических методов.

В настоящем издании использованы следующие обозначения:



справочные данные для расчета результатов лабораторной работы, дополнительные сведения;



задания по компьютерной обработке результатов лабораторных работ с использованием программного обеспечения «Практикум по физической химии»;



дополнительные задания.

ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

Перед началом работы студенты должны пройти инструктаж по технике безопасности и расписаться в специальном журнале. В лаборатории следует находиться в халате, соблюдать тишину, не пользоваться мобильными телефонами. При работе следует соблюдать чистоту и порядок на рабочем месте. Категорически запрещено принимать пищу в лаборатории. Не следует оставлять без присмотра включенные в сеть электроприборы.

К лабораторным работам допускаются студенты, оформившие и защитившие отчет по предыдущей работе и сдавшие допуск.

При оформлении лабораторных работ следует руководствоваться следующими правилами.

1. Написать название, цель и ход работы, дату выполнения.

2. Перечислить используемые реактивы и оборудование, условия проведения эксперимента (температура, концентрация растворов и их расчет и т. д.).

3. Привести результаты измерений и расчетов в виде таблиц и графиков в соответствии с требованиями, приведенными ниже. Все графики необходимо вклеить в протокол.

4. По результатам работы сформулировать вывод.

При выполнении лабораторных работ практикума можно использовать программное обеспечение на основе электронных таблиц Microsoft Excel «Практикум по физической химии» [14] с целью:

– построения линейных графических зависимостей с использованием метода наименьших квадратов;

– расчета статистических параметров для набора экспериментальных данных (среднее арифметическое, среднее и стандартное отклонение, дисперсия, доверительный интервал для разного уровня доверительной вероятности и др.);

– проведения Q -теста для исключения грубых промахов, если имеется достаточная выборка – четыре и более результатов параллельных измерений;

– построения графических зависимостей.

Перед выполнением работы необходимо ознакомиться с теоретическим материалом, соответствующим теме лабораторного занятия (табл. 1).

Таблица 1

Литература для подготовки к лабораторным занятиям

Название лабораторной работы	Литература
Термохимия	
1. Определение теплового эффекта процесса растворения соли	[7], с. 5–26; [9], с. 10–34
Химическое равновесие	
2.1. Определение концентрационной константы равновесия реакции диссоциации двухцветного индикатора метилового оранжевого	[7], с. 36–56; [9], с. 54–85
2.2. Определение концентрационной константы равновесия реакции между салициловой кислотой и хлоридом железа (III)	
Электропроводность растворов электролитов	
3.1. Определение электропроводности растворов сильных электролитов	[7], с. 99–113; [9], с. 170–189
3.2. Определение электропроводности растворов слабых электролитов	
3.3. Определение температурного коэффициента электропроводности раствора электролита	
Равновесная электрохимия	
4.1. Определение электродных потенциалов	[7], с. 113–135; [9], с. 189–228
4.2. Измерение ЭДС гальванического элемента и определение термодинамических характеристик реакции, протекающей в элементе	
4.3. Определение pH растворов методом измерения ЭДС	
4.4. Определение температурного коэффициента ЭДС гальванического элемента	
Химическая кинетика	
5.1. Определение константы скорости химической реакции	[7], с. 136–164;
5.2. Кинетическое исследование процесса инверсии сахарозы	[9], с. 229–261

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Представление результатов измерений. Результат любого измерения всегда отличается от действительного значения измеряемой величины вследствие погрешностей измерения. Результат измерения, представленный в виде числа, должен содержать столько цифр, чтобы только крайняя справа цифра была недостоверной. Если погрешность измерения не указана, то подразумевается, что последняя цифра справа имеет погрешность ± 1 . Результаты измерений должны содержать только значащие цифры, то есть все достоверные и первую из недостоверных.

Значащими цифрами являются все цифры числа, за исключением нулей, стоящих слева. Например, число 0,0175 содержит три значащие цифры, а число 0,001050 – четыре значащие цифры.

При проведении вычислений результат округляется до значащих цифр. Если стоящая за округляемой цифра больше 5, округляемая цифра увеличивается на единицу; если меньше 5 – не изменяется, а если равна 5, то стоящая перед округляемой цифрой нечетная цифра повышается на единицу, а четная – остается неизменной.

Примеры округления до 3 значащих цифр: 0,2483 \rightarrow 0,248; 1,258 \rightarrow 1,26; 100,78 \rightarrow 101; 0,3975 \rightarrow 0,398.

При выполнении арифметических операций результат должен содержать столько значащих цифр после запятой, сколько их имеет число с наименьшим их количеством. Значащими цифрами логарифма являются только цифры мантиссы, а характеристика не является значащей цифрой, так как она указывает лишь на порядок логарифмируемого числа. Например, значащими цифрами числа $5,27 \cdot 10^8$ являются 5,27 (мантисса), а 10^8 (характеристика) – не влияет на число значащих цифр при логарифмировании. Например, $\lg 5,27 \cdot 10^8 = 8,7218$. Следовательно, результат логарифмирования числа $5,27 \cdot 10^8$ должен быть представлен в виде 8,72.

Если измеряемые величины выражаются многоразрядными числами, то их записывают через множитель $10^{\pm n}$, который ставят рядом с условным обозначением или названием этих величин.

Расчет методом интерполяции. При проведении физико-химических расчетов зачастую требуется применять метод интерполяции. Интерполяция – это нахождение промежуточного значения величины, находящейся между двумя известными значениями.

Аналитически значение функции y , отвечающей данному значению аргумента x , лежащему между двумя табличными значениями (x_1, y_1) и (x_2, y_2) , вычисляют по формуле:

$$y = y_1 + \frac{(y_2 - y_1)}{(x_2 - x_1)} \cdot (x - x_1). \quad (1)$$

Графический метод интерполяции представлен на рис. 1, *а*. Для нахождения искомой величины y строят график зависимости по имеющимся данным (x_1, y_1) и (x_2, y_2) , соединяют точки прямой линией и проводя перпендикуляр от оси абсцисс до пересечения с графиком, по оси y находят искомое значение функции.

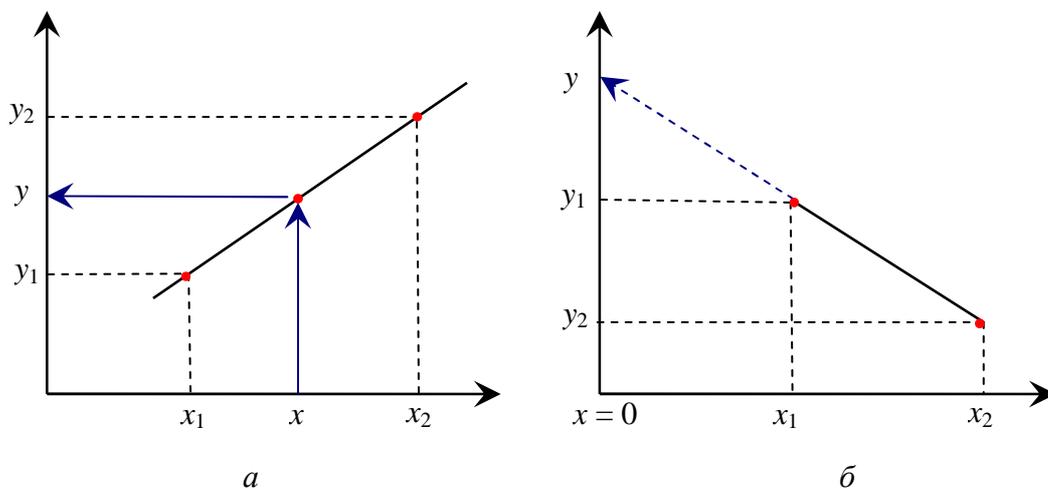


Рис. 1. Определение искомой величины графическим методом интерполяции (*а*) и экстраполяции (*б*)

Если искомое значение функции не укладывается в интервал между известными значениями, прибегают к методу экстраполяции. Для этого зависимость, построенную по известным данным, продлевают до нужной точки. На рис. 1, *б* показан пример графической экстраполяции для нахождения значения функции в точке $x = 0$.

Построение графических зависимостей. При исследовании какой-либо экспериментальной зависимости результаты удобно представлять в виде графика, на оси абсцисс которого откладывают значения варьируемого параметра, а на оси ординат – функции. Точность величин, определяемых по графику, зависит от правильности его построения, поэтому следует руководствоваться определенными правилами.

1. График строится на миллиметровой (координатной) бумаге или с использованием компьютера.

2. Построение осуществляется обязательно в масштабе, таким образом, чтобы изображение по возможности занимало все координатное поле. На рис. 2, *а* и рис. 2, *б* приведен пример построения графика на основе одинаковых исходных данных, при этом в правильном масштабе выполнен только график на рис. 2, *б*.

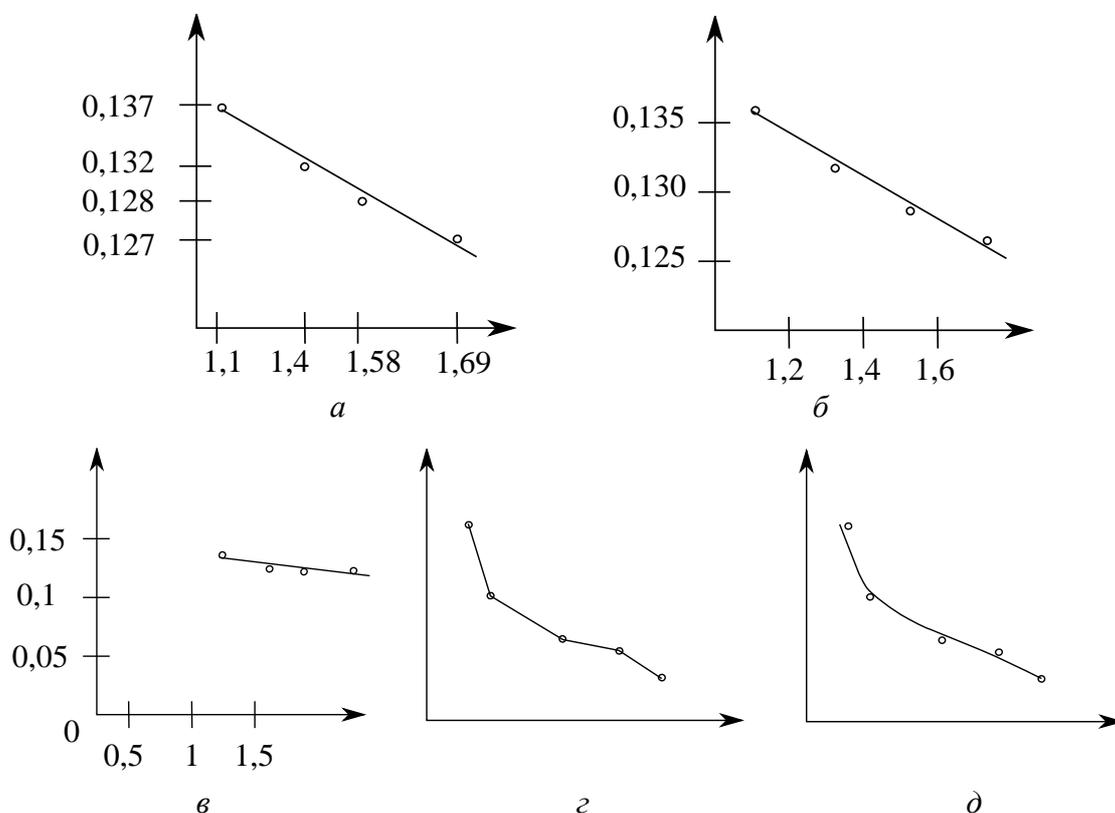


Рис. 2. Пример неправильно (*а, в, г*) и правильно (*б, д*) выполненного графика

3. На осях координат должны быть указаны обозначения величин и их размерность.

4. Экспериментальные точки на графике соединяются плавными усредняющими кривыми (рис. 2, *д*) или усредняющими прямыми, проводимыми по линейке.

5. Если известно, что экспериментальная зависимость имеет линейный характер, то график функции проводится таким образом, чтобы экспериментальные точки находились на минимальном удалении от линии графика (рис. 2, *б*).

При графическом представлении экспериментальных данных целесообразно указывать границы доверительного интервала. Для этого может быть использован регрессионный анализ с оценкой погрешно-

стей. Пример такого представления данных приведен на рис. 3 (график построен с использованием метода наименьших квадратов с нанесением стандартной Y -погрешности).

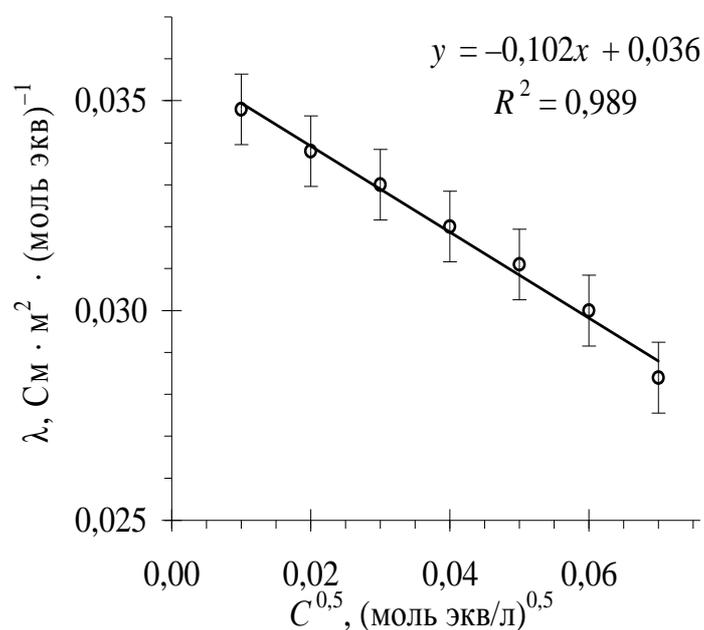


Рис. 3. Пример представления экспериментальных данных

Указание доверительного интервала на графике позволяет наглядно оценить вклад погрешностей на вид полученной зависимости. Погрешности при проведении химического эксперимента могут возникать практически на любом из этапов, от отбора пробы до вычисления результатов, в том числе за счет конечных погрешностей измерения объема мерной посудой, погрешностей использованных приборов, чистотой реактивов и т. д.

Обработка результатов методом наименьших квадратов. Для получения линейных зависимостей, наиболее полно соответствующих исходным экспериментальным данным, целесообразно использовать регрессионный анализ. Линейный регрессионный анализ заключается в аппроксимации данных по методу наименьших квадратов в соответствии с уравнением

$$y = a \cdot x + b, \quad (2)$$

где a – угол наклона; b – координата пересечения линии с осью ординат при $x = 0$. Расчет коэффициентов a и b осуществляется по формулам (3) и (4):

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i \bar{y}_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n \bar{y}_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}; \quad (3)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n \bar{y}_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i \bar{y}_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad (4)$$

где n – число пар экспериментально измеренных величин x_i и y_i ; \bar{y} – среднее значение.

Одним из критериев точности построения прямой линии может служить величина квадрата смешанной корреляции (коэффициента детерминации) R^2 . Величина R^2 представляет собой число от 0 до 1, которое отражает близость значений линии регрессионного графика к фактическим данным. График наиболее точно соответствует значениям исходных данных в действительности, когда величина R^2 близка к 1. Для вычисления значения R^2 используется следующая формула:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}, \quad (5)$$

где \hat{y}_i – значение в i -й точке, полученное при аппроксимации; y_i – экспериментальные данные в i -й точке; \bar{y} – среднее значение.

Одна и та же величина коэффициента детерминации будет по-разному определять достоверность регрессионного уравнения для малых и больших выборок – с ростом количества параллельных опытов значение R^2 , при котором данные будут описываться удовлетворительно, понижается.

Коэффициент детерминации удобен тем, что его легко трактовать: значение R^2 , близкое к 1, означает хорошую корреляцию. Однако его легко ложно интерпретировать, поскольку корреляция и линейность связаны слабо, и ложную корреляцию легко получить вследствие неудачной выборки данных. Необходимо, чтобы R^2 был очень близок к 1 для надежного прогноза на основании линейной зависимости. По этим

причинам коэффициент детерминации всегда следует интерпретировать в сочетании с графиком, построенным на основании полученных данных.

Исключение грубых промахов с помощью Q -теста. Для решения вопросов об исключении из серии выпадающего результата (промаха) используется ряд приемов. Простейшим способом, применяемым при числе измерений больше 5, является отбрасывание наибольшего и наименьшего результатов. Более строгий подход основан на обработке полученных экспериментальных данных с помощью различных статистических критериев.

При использовании Q -критерия находят отношение разности между выпадающим, т. е. наибольшим или наименьшим (x_i), и ближайшим к нему результатом измерений (x_{i-1}) к размаху варьирования – разности между максимальным и минимальным значениями в выборке:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{x_i - x_{i-1}}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}} . \quad (6)$$

Полученное значение $Q_{\text{эксп}}$ сравнивают с табличным значением Q -критерия (табл. 2) при заданной доверительной вероятности P и числе результатов n . Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{табл}}$, выпадающий результат исключают. В противном случае, если $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{табл}}$, результат исключать нельзя – он принадлежит выборке.

Если выборка очень мала ($n = 3$), необходимо провести дополнительные измерения и включить их в выборку. После исключения выпадающих результатов осуществляют статистическую обработку результатов измерений (находят среднее значение, доверительный интервал и др.).

Таблица 2

Значения Q -критерия

Доверительная вероятность P , %	Число измерений n							
	3	4	5	6	7	8	9	10
90	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
95	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59	0,54	0,51	0,48
99	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68	0,63	0,60	0,57

Построение графических зависимостей, математическую и статистическую обработку экспериментальных результатов целесообразно выполнять с использованием соответствующих компьютерных программ, таких как Microsoft Office Excel, Open Office Calc, Origin, StatSoft Statistica и др.

1. ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций. Тепловым эффектом процесса называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате процесса, протекающего без совершения работы.

Эндотермическими называются процессы, идущие с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), а *экзотермическими* – идущие с выделением теплоты ($\Delta H < 0$).

При растворении вещества в воде происходит разрушение кристаллической решетки вещества (этот процесс требует затрат энергии и является эндотермическим) и гидратация образующихся ионов (экзотермический процесс). В зависимости от соотношения между величинами тепловых эффектов процесса разрушения кристаллической решетки и гидратации, тепловой эффект процесса растворения вещества может быть как эндотермическим, так и экзотермическим.

Интегральная молярная теплота растворения ΔH_m (кДж/моль) – количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении 1 моль вещества в некотором количестве воды с образованием раствора определенной молярной концентрации.

Теплота растворения зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, концентрации образующегося раствора и температуры. В справочниках приводятся значения интегральных молярных теплот растворения веществ в зависимости от молярной концентрации раствора, полученного при растворении вещества.

Для определения тепловых эффектов процессов используются специальные приборы – калориметры различных типов. Схема простейшего калориметра с изотермической оболочкой, применяемого для проведения лабораторных работ, представлена на рис. 4. Внутренний калориметрический стеклянный сосуд (стакан), в который помещается определенное количество калориметрической жидкости, вставляется во внешний сосуд – калориметр. Калориметр закрывается крышкой, в отверстие которой вставлены термометр, мешалка, пробирка с исследуемым веществом и нагреватель.

Вследствие теплообмена калориметра с окружающей средой трудно добиться постоянства температуры в калориметре. Некоторое изменение температуры калориметрической жидкости происходит все время в процессе проведения опыта, поэтому при точных измерениях величину ΔT нельзя определить непосредственно по наблюдаемой разности температур в начале и конце процесса.

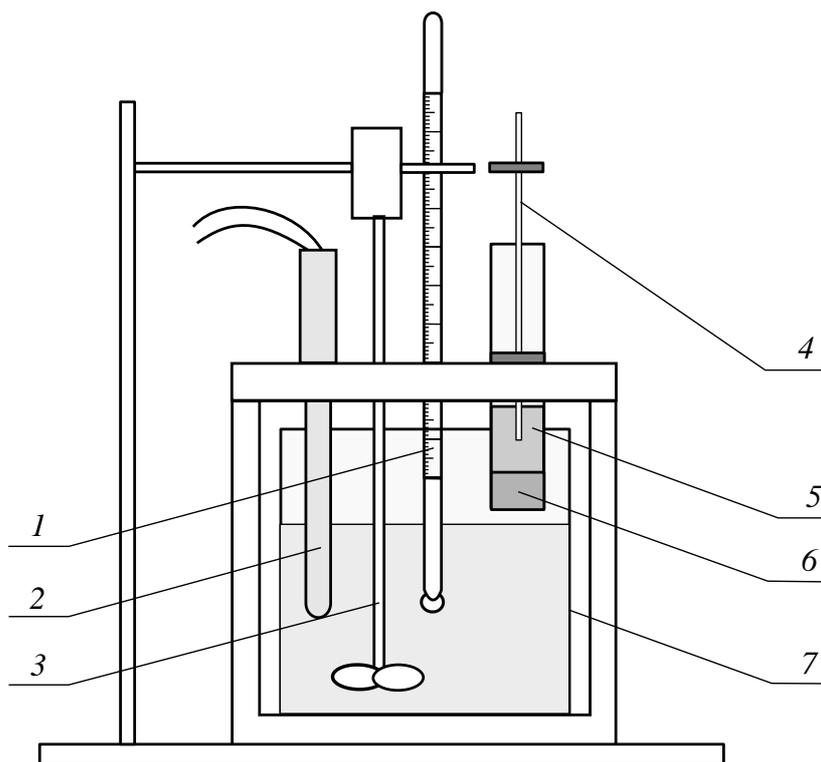


Рис. 4. Схема калориметра:

1 – термометр; 2 – нагреватель; 3 – мешалка; 4 – стеклянная палочка;
5 – исследуемое вещество; 6 – пробка; 7 – стакан

В этом случае пользуются следующим приемом: добившись равномерного изменения температуры калориметрической жидкости, делают отсчет температуры через каждые 30 с в течение 3–5 мин («начальный период» опыта). Затем, не прекращая запись температуры, включают нагреватель или вводят в калориметр исследуемое вещество. В результате протекания процесса температура в калориметре заметно изменяется. Длительность этого процесса, который носит название «главный период», зависит от характера опыта. После окончания «главного периода» измерение температуры проводят каждые 30 с еще 3–5 мин – «конечный период».

На основании экспериментальных данных строят график зависимости температуры калориметра от времени в ходе калориметрического опыта. Примерный вид такой кривой показан на рис. 5.

Участок *AB* называется «начальным периодом», *BC* – «главным», *CD* – «конечным». Чтобы определить изменение температуры ΔT , не искаженное тепловым обменом между калориметром и окружающей средой, происходящим в течение «главного периода», продолжают

линии AB и CD . Из точек B и C опускают перпендикуляры на ось температуры (m и n). Через середину отрезка mn проводят линию EF до пересечения с кривой BC и находят точку F . Через точку F проводят вертикальную линию GH , длина которой соответствует ΔT .

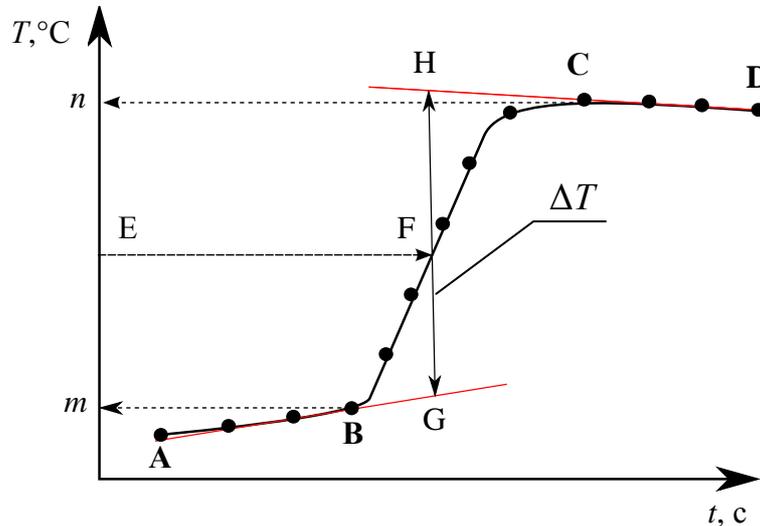


Рис. 5. Графическое изображение изменения температуры в ходе calorиметрического опыта

Характер линии BC зависит от природы и условий протекания теплового процесса (например, от интенсивности перемешивания), наклон линий AB и CD зависит от теплообмена между calorиметром и окружающей средой.

Если линии AB и CD практически параллельны оси абсцисс (оси времени), то изменение температуры в результате прошедшего в calorиметре процесса ΔT находят, используя значения температуры в «начальном» ($T_{\text{нач}}$) и «конечном» ($T_{\text{кон}}$) периодах: $\Delta T = T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}$.

Изменение температуры, вызванное процессом, происходящим в calorиметре ($\Delta T = T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}$), связано с тепловым эффектом процесса (при $p = \text{const}$) соотношением

$$\Delta H = -(\sum m_i \cdot c_i) \cdot \Delta T, \quad (7)$$

где m_i и c_i – массы и удельные теплоемкости исследуемого вещества, calorиметрической жидкости и вспомогательных устройств (мешалки, пробирки, термометра, нагревателя), участвующих в теплообмене; ΔT – изменение температуры, вызванное процессом, протекающим в calorиметре. Обозначим

$$K = \sum m_i \cdot c_i. \quad (8)$$

Константа калориметра K (Дж/К) – это количество теплоты, которое необходимо для повышения температуры всех частей калориметра, участвующих в теплообмене, на 1 К.

С учетом (8) выражение (7) может быть записано в виде

$$\Delta H = - K \cdot \Delta T. \quad (9)$$

Определив предварительно величину константы калориметра K , по изменению температуры ΔT можно найти тепловой эффект процесса, протекающего в калориметре, по формуле (9).

Лабораторная работа № 1

Определение теплового эффекта процесса растворения соли

Цель работы: определение интегральной молярной теплоты растворения соли калориметрическим методом.

Оборудование и реактивы: калориметр; исследуемая соль (KCl, KBr, NaCl, KNO₃, NH₄NO₃ и др.); технические весы; мерный цилиндр; пробирка с притертой крышечкой; стеклянная палочка.

Сущность работы. Растворение соли в воде сопровождается тепловым эффектом, что приводит к изменению температуры системы – при растворении температура будет повышаться (в случае экзотермического процесса) или понижаться (при эндотермическом процессе). Проводя процесс растворения в калориметре, когда теплообмен с окружающей средой сведен к минимуму, можно определить интегральную молярную теплоту растворения соли по величине изменения температуры ΔT калориметрической жидкости.

Выполнение работы. В специальную пробирку с притертой пробкой поместить навеску исследуемой соли массой не более 5 г. В пробирку с солью опустить стеклянную палочку с кольцом-ограничителем. В стеклянный стакан налить 300 мл дистиллированной воды, поместить стакан и пробирку с солью в калориметр. Собрать калориметр (рис. 4) и включить механическую мешалку.

1. Определение константы калориметра электрическим методом. Добившись плавного изменения температуры калориметрической жидкости, записывать через каждые 30 с показания термометра (5–6 показаний, «начальный период» опыта). Затем при помощи переключателя подать ток в электрический нагреватель, находящийся в калориметрической жидкости, и продолжить производить запись температуры через каждые 30 с. Записать силу тока и напряжение в цепи нагревателя. Через 3 мин ток выключить, а запись температуры про-

должать до тех пор, пока температура практически не будет изменяться («конечный период» калориметрического опыта, приблизительно 3 мин). В «конечном периоде» должно быть сделано не менее 5–6 измерений. Результаты свести в табл. 3.

Таблица 3

Экспериментальные данные

Начальный период		Главный период		Конечный период	
$t, \text{с}$	$T, \text{°C}$	$t, \text{с}$	$T, \text{°C}$	$t, \text{с}$	$T, \text{°C}$

По полученным данным зависимости изменения температуры от времени графически определить ΔT – изменение температуры калориметрической жидкости за счет электрического нагрева (рис. 5).

На основании показаний амперметра и вольтметра рассчитать по закону Джоуля – Ленца количество сообщенного системе тепла, Дж:

$$Q = I \cdot U \cdot t, \quad (10)$$

где I – сила тока, проходящего через нагреватель, А; U – падение напряжения на нагревателе, В; t – продолжительность подачи тока в нагреватель, с (180 с).

После этого определить константу калориметра, Дж/К:

$$K = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (11)$$

2. Определение теплового эффекта процесса растворения соли. Определение теплоты растворения исследуемой соли можно начинать непосредственно после определения константы калориметра.

Добившись плавного изменения температуры калориметрической жидкости, записывать показания термометра в течение 3 мин через каждые 30 с («начальный период» опыта). Затем вытолкнуть палочкой пробку, закрывающую пробирку с солью. Происходит растворение соли («главный период»), при этом температуру следует записывать через 15 с (6–8 измерений). Затем продолжить измерение температуры через каждые 30 с в течение 3 мин («конечный период»).

Результаты свести в таблицу, аналогичную табл. 3. По полученным данным графически найти величину ΔT – изменение температуры за счет растворения навески исследуемой соли.

Рассчитать величину теплового эффекта процесса растворения соли ΔH (Дж):

$$\Delta H = -K \cdot \Delta T.$$

Затем найти экспериментальное значение интегральной молярной теплоты растворения соли:

$$\Delta H_m^{\text{эксп}} = \frac{\Delta H}{n}, \quad (12)$$

где n – химическое количество соли, моль.

На основании справочного значения $\Delta H_m^{\text{дât}}$ исследуемой соли оценить абсолютную (Δ) и относительную (ε) погрешности экспериментального определения интегральной молярной теплоты растворения соли:

$$\Delta = \left| \Delta H_m^{\text{теор}} - \Delta H_m^{\text{эксп}} \right|; \quad (13)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta}{\Delta H_m^{\text{теор}}} \cdot 100\%. \quad (14)$$



**Интегральные молярные теплоты растворения солей в воде ΔH_m
в зависимости от молярной концентрации раствора m**

m , моль/кг H ₂ O	ΔH_m , кДж/моль					
	KBr	NaCl	KCl	NH ₄ NO ₃	KNO ₃	NH ₄ Cl
0,05	20,29	4,18	17,51	25,82	34,94	15,02
0,1	20,33	4,25	17,55	25,75	34,77	15,10
0,2	20,29	4,27	17,57	25,56	–	15,19
0,3	20,25	4,25	17,55	25,38	–	15,23



С использованием ПО «Практикум по физической химии» построить калориметрические кривые и определить ΔT .

Контрольные вопросы

1. Принцип калориметрического определения тепловых эффектов процессов, протекающих при растворении веществ.
2. Что такое константа калориметра? Как экспериментально определяется константа калориметра?
3. Что такое интегральная молярная теплота растворения соли? От чего она зависит?
4. Первый закон термодинамики, его формулировка и запись.
5. Дайте определения теплоты, работы, внутренней энергии, энтальпии, теплового эффекта реакции.

6. Закон Гесса и его следствия. Что называется стандартными теплотами образования и сгорания?

7. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгоффа.

8. Что такое теплоемкость? Виды теплоемкости.

9. Рассчитать интегральную молярную теплоту растворения вещества А, если при растворении навески m этого вещества в воде массой $m_{\text{H}_2\text{O}}$ изменение температуры в калориметре составило ΔT . Константа калориметра равна K (табл. 4).

Таблица 4

Исходные данные для задачи 9

Вариант	Вещество А	m , г	$m_{\text{H}_2\text{O}}$, г	ΔT , К	K , Дж/К
1	LiCl	5,0	300	3,22	1350
2	NaCl	6,5	320	-0,33	1450
3	KCl	4,0	350	-0,55	1700
4	KBr	8,0	400	-0,78	1750
5	KI	7,0	300	-0,59	1480
6	KNO ₃	5,1	500	-0,80	2200
7	NH ₄ Cl	6,4	410	-0,95	1900
8	NH ₄ NO ₃	6,0	320	-1,23	1570
9	CaCl ₂	4,5	360	2,05	1600
10	K ₂ SO ₄	5,5	400	-0,43	1800
11	CuSO ₄	4,8	420	1,08	1900
12	MgSO ₄	3,0	320	1,57	1400
13	ZnSO ₄	3,5	350	1,09	1580
14	KNO ₃	4,0	380	-0,85	1600
15	NH ₄ Cl	4,5	320	-0,86	1480
16	NH ₄ NO ₃	5,0	360	-0,96	1670
17	CaCl ₂	5,5	400	2,21	1820
18	K ₂ SO ₄	6,0	320	-0,54	1550
19	CuSO ₄	6,5	360	1,80	1540
20	MgSO ₄	4,0	350	1,83	1620

10. Рассчитать количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества А (табл. 5) от 298 К до температуры T при постоянном давлении $p = 101\,325$ Па (1 атм).

Записать уравнение реакции образования 1 моль химического соединения А из простых веществ. Определить стандартный тепловой эффект этой реакции при температуре T . Указать, эндотермически или экзотермически образуется данное соединение.

Определить тепловой эффект реакции образования вещества А из простых веществ, если реакция проводится при постоянном объеме ($V = \text{const}$) и при температуре 298 К.

Таблица 5

Исходные данные для задачи 10

Вариант	Вещество А	T, K	Вариант	Вещество А	T, K
1	$Al_2(SO_4)_3, \text{ТВ}$	840	11	$NO_{2, \text{газ}}$	650
2	$HCl_{\text{газ}}$	650	12	$H_2O_{\text{ж}}$	345
3	$AgNO_{3, \text{ТВ}}$	410	13	$Al_2O_{3, \text{ТВ}}$	950
4	$Ag_2O_{\text{ТВ}}$	350	14	$NaHCO_{3, \text{ТВ}}$	355
5	$Ag_2SO_{4, \text{ТВ}}$	850	15	$NaOH_{\text{ТВ}}$	550
6	$CO_{\text{газ}}$	950	16	$AlCl_{3, \text{ТВ}}$	400
7	$CaCO_{3, \text{ТВ}}$	600	17	$NH_{3, \text{газ}}$	700
8	$Mg(OH)_{2, \text{ТВ}}$	520	18	$SO_{3, \text{газ}}$	850
9	$H_3PO_{4, \text{ж}}$	340	19	$NOCl_{\text{газ}}$	650
10	$HNO_{3, \text{ж}}$	335	20	$SO_2Cl_{2, \text{газ}}$	335

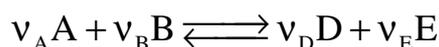
Необходимые для расчета данные взять из справочника [15], а также из табл. 5. При расчетах принять, что теплоемкости веществ не зависят от температуры и по величине равны стандартным молярным изобарным теплоемкостям $c_{p, 298}^\circ$.

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Все химические реакции в той или иной мере обратимы, то есть не идут до конца, до полного превращения исходных веществ в продукты. В реакционной смеси всегда происходит как прямая, так и обратная реакции. По мере расходования исходных веществ, скорость прямой реакции уменьшается; по мере накопления продуктов возрастает скорость обратной реакции. Когда скорость прямой реакции станет равной скорости обратной реакции, установится динамическое равновесие, когда постоянно происходит образование продуктов и исходных веществ, при этом концентрации и исходных веществ, и продуктов при данных условиях не меняются со временем. Подобное равновесие называется *химическим равновесием*.

Концентрационной константой химического равновесия называется отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Для реакции, протекающей в растворе



концентрационную константу равновесия можно записать следующим образом:

$$K_c = \frac{C_D^{v_D} \cdot C_E^{v_E}}{C_A^{v_A} \cdot C_B^{v_B}}. \quad (15)$$

Константа равновесия связывает концентрации всех веществ, участвующих в реакции, и нельзя изменить концентрацию ни одного из них, чтобы это не повлекло за собой соответствующего изменения концентрации других участников реакции, что приведет к прежнему численному значению константы равновесия. Константа равновесия K_c зависит от природы участников реакции и температуры, но *не зависит от концентрации*.

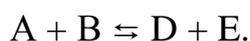
Направление смещения равновесия при изменении условий протекания реакции может быть описано с помощью принципа Ле Шателье – Брауна: *если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия, оказать какое-либо воздействие извне, то равновесие в системе сместится в направлении процесса, протекание которого уменьшает эффект от произведенного воздействия*.

Для определения равновесной концентрации веществ можно применять и химические, и физические методы.

Химические методы применяются для анализа равновесной смеси, если равновесие может быть «заморожено» путем резкого понижения температуры или разрушения катализатора. В противном случае во время химического анализа равновесие будет смещаться.

Для определения равновесных концентраций особенно удобны физические методы (измерение поглощения света, давления, показателя преломления и др.). Эти измерения могут проводиться непосредственно в системе, находящейся в состоянии равновесия. Например, если в результате протекания обратимой реакции образуется окрашенное соединение, при помощи фотометра можно определить его равновесную концентрацию. Рассмотрим подробнее метод колориметрии.

Пусть в растворе протекает обратимая химическая реакция, при этом одно из веществ, например, E является окрашенным соединением, поглощающим свет в видимой области спектра.



Окрашенный раствор характеризуется оптической плотностью D , которая представляет собой логарифм отношения интенсивности падающего света I_0 к интенсивности прошедшего через раствор света I (рис. 6):

$$D = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (16)$$

Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера

$$D = \varepsilon l C, \quad (17)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения вещества, зависящий от природы вещества, температуры и длины волны; l – толщина поглощающего слоя; C – концентрация окрашенного соединения.

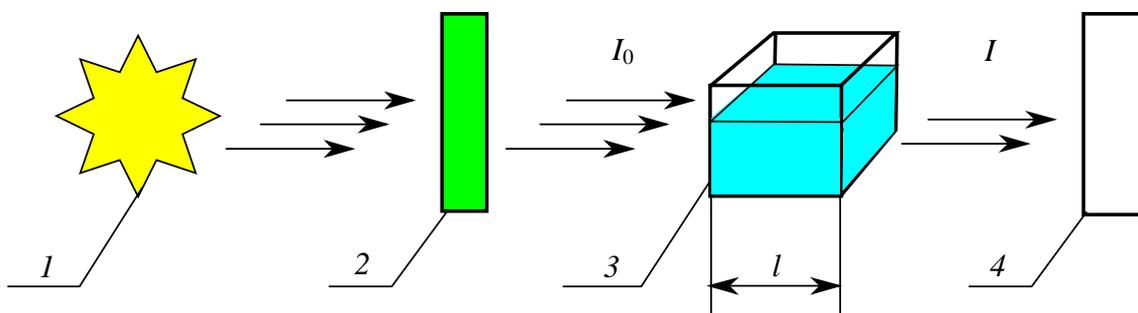


Рис. 6. Схема измерения оптической плотности раствора:
1 – источник излучения; 2 – монохроматор; 3 – кювета с раствором; 4 – детектор

Колориметрический метод может быть применен в том случае, когда в ходе реакции изменяется окраска реакционной смеси. Для измерения оптической плотности раствора используют фотоколориметры или спектрофотометры. Инструкции по работе на фотометре КФК-3-01 и спектрофотометре Metertech SP-830 приведены в приложении, с. 73.

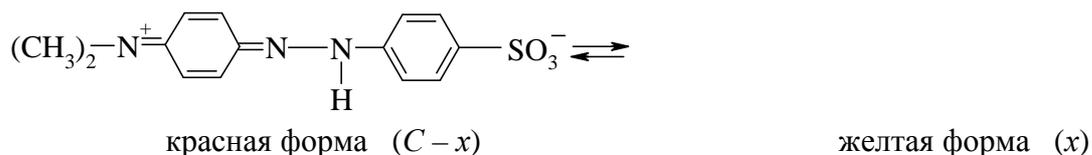
Лабораторная работа № 2.1

Определение концентрационной константы равновесия реакции диссоциации двухцветного индикатора метилового оранжевого

Цель работы: определение K_c исследуемой реакции.

Оборудование и реактивы: фотометр; конические колбы или стаканчики (50 мл); пипетки; 10^{-4} М раствор метилового оранжевого; буферный раствор¹ с рН 3,2–3,8; 0,1 М растворы HCl и NaOH.

Сущность работы. В сильноокислом растворе (рН < 3) индикатор метиловый оранжевый имеет ярко-красную окраску, обусловленную наличием хиноидной группировки . При более высоких значениях рН окраска индикатора меняется за счет протекания реакции



В растворах с рН 3,0–4,0 (интервал изменения окраски индикатора) одновременно существуют две окрашенные формы индикатора, что приводит к появлению промежуточной оранжево-красной окраски. Если равновесную концентрацию желтой формы индикатора обозначить через x , а красной – соответственно через $(C-x)$, то оптическую плотность D таких растворов можно рассчитать по уравнению

$$D = \varepsilon_1(C-x)l + \varepsilon_2xl, \quad (18)$$

где ε_1 – молярный коэффициент поглощения красной формы; ε_2 – молярный коэффициент поглощения желтой формы; l – толщина поглощающего слоя, см; C – исходная концентрация индикатора, моль/л.

¹ Буферным называется раствор, обладающий способностью сохранять постоянное значение рН при разбавлении и при добавлении небольших количеств сильных кислот и оснований.

Измеряя оптическую плотность растворов, рН которых меньше 3 (красная форма), определяют величину ε_1 , используя соотношение

$$D_1 = \varepsilon_1 Cl. \quad (19)$$

Оптическая плотность растворов с рН > 4 (желтая форма) связана с ε_2 соотношением

$$D_2 = \varepsilon_2 Cl. \quad (20)$$

Измерение оптической плотности всех растворов проводят при длине волны, когда разница между D_1 и D_2 наибольшая.

Выразив ε_1 и ε_2 из (19) и (20) и подставив их в (18), можно получить уравнение, позволяющее по значению оптической плотности смеси рассчитать равновесные концентрации обеих окрашенных форм индикатора.

Выполнение работы. Для приготовления равновесной смеси в коническую колбу налить 5 мл 10^{-4} М раствора метилового оранжевого и 5 мл буферного раствора, имеющего рН 3,2–3,8 (точное значение рН указывает преподаватель). После приготовления смеси (к этому времени в смеси успевает установиться химическое равновесие) измерить ее оптическую плотность D .

Измерения проводят при длине волны $\lambda = 540$ нм, в качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Для определения D_1 и D_2 приготовить вспомогательные растворы, сливая в одном случае 5 мл 10^{-4} М раствора индикатора и 5 мл 0,1 М раствора НСl, а в другом – 5 мл 10^{-4} М раствора индикатора и 5 мл 0,1 М раствора NaOH (или KOH). Измерить оптическую плотность полученных растворов D_1 (красная форма) и D_2 (желтая форма).

По указанию преподавателя провести 2–3 параллельных опыта и найти средние значения D , D_1 и D_2 .

Используя соотношения (19) и (20), рассчитать ε_1 и ε_2 , после чего по формуле (18) найти равновесные концентрации желтой формы (x) и красной формы ($C - x$). В формулы (18–20, 22) концентрация метилового оранжевого C подставляется не исходная, а в реакционной смеси, т. е. с учетом разбавления.

Равновесную концентрацию ионов водорода C_{H^+} рассчитать, исходя из величины рН буферного раствора. Так как $\text{pH} = -\lg C_{H^+}$,

$$C_{H^+} = 10^{-\text{pH}}. \quad (21)$$

Рассчитать величину концентрационной константы равновесия:

$$K_c = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{желт. ф.}}}{C_{\text{красн. ф.}}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot x}{C - x}. \quad (22)$$

По указанию преподавателя оценить погрешность экспериментального определения константы равновесия.

 С использованием ПО «Практикум по физической химии» провести Q-тест и статистическую обработку экспериментальных данных, если имеется четыре и более результатов параллельных измерений константы равновесия.

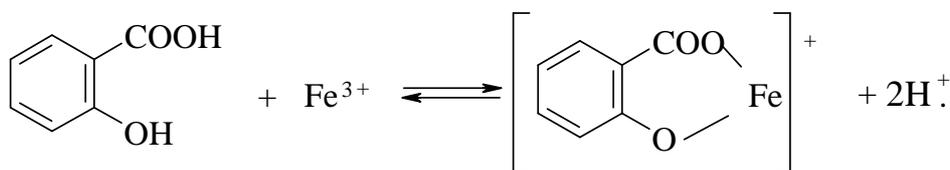
Лабораторная работа № 2.2

Определение концентрационной константы равновесия реакции между салициловой кислотой и хлоридом железа (III)

Цель работы: определение K_c исследуемой реакции.

Оборудование и реактивы: фотометр; мерные колбы (50 мл); конические колбы или стаканчики (50 мл); пипетки; 0,001 М раствор FeCl_3 ; 0,001 М и 0,01 М растворы салициловой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})$; 0,005 М раствор HCl ¹.

Сущность работы. В кислых растворах при pH 2–2,5 протекает реакция



Чтобы в результате реакции образовался только один тип комплексного иона, в раствор необходимо ввести определенное количество ионов водорода. Практически это осуществляют, приготавливая растворы исходных веществ в 0,005 М растворе HCl . Количество ионов водорода, образующихся в результате реакции, очень мало, а салициловая кислота в присутствии избытка HCl находится в недиссоциированном состоянии, поэтому можно считать, что равновесная концентрация H^+ будет равна 0,005 моль экв/л.

¹ Растворы FeCl_3 и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})$ готовятся на фоне 0,005 М HCl , которая используется для поддержания практически постоянного значения pH.

Образующийся в результате реакции комплексный ион имеет интенсивную окраску, поэтому для определения его равновесной концентрации может быть использован колориметрический метод.

Для определения равновесной концентрации комплексного иона поступают следующим образом. Сначала готовят растворы исходных веществ FeCl_3 и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})$, концентрации которых невелики и соизмеримы по величине. Затем растворы сливают и измеряют оптическую плотность полученной равновесной смеси. Если обозначить концентрацию окрашенного соединения в такой смеси через x , то оптическая плотность такого раствора составит $D = \epsilon l x$.

Затем берут раствор $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})$, концентрация которого примерно в 10 раз превышает концентрацию раствора FeCl_3 . Растворы сливают в таком же соотношении, как и в предыдущем опыте. При этом химическое равновесие практически целиком сместится в сторону образования продуктов, и весь FeCl_3 , взятый в недостатке, практически полностью перейдет в комплексное окрашенное соединение.

Обозначим концентрацию этого исходного вещества в смеси до начала реакции, т. е. сразу же после сливания растворов, через C . Тогда, учитывая стехиометрию реакции, концентрацию окрашенного соединения можно принять равной C . Оптическая плотность такой смеси D_{\max} равна

$$D_{\max} = \epsilon l C. \quad (23)$$

Если для измерений используется одна и та же кювета, то $l = \text{const}$, и

$$\frac{D}{D_{\max}} = \frac{x}{C}. \quad (24)$$

При этом следует учитывать, что в этом выражении C – начальная концентрация FeCl_3 , взятого в недостатке, не в исходном растворе, а в реакционной смеси, т. е. *после разбавления*.

Выполнение работы. Рассчитать по закону эквивалентов $C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = C_{\text{приг}} \cdot V_{\text{приг}}$ объемы 0,001 М раствора FeCl_3 и 0,001 М раствора салициловой кислоты, необходимые для приготовления 50 мл растворов заданной концентрации. С помощью пипетки перенести рассчитанные объемы FeCl_3 и салициловой кислоты в мерные колбы вместимостью 50 мл и довести до метки 0,005 М раствором HCl .

Концентрацию FeCl_3 варьируют в интервале $0,3 \cdot 10^{-3}$ – $0,7 \cdot 10^{-3}$ М (точную концентрацию указывает преподаватель). Концентрацию са-

лициловой кислоты выбирают такой, чтобы в сумме с концентрацией FeCl_3 она составила $1,0 \cdot 10^{-3}$ М. Такие концентрации обеспечивают удобную для дальнейшей работы интенсивность окраски смеси.

Для получения исследуемой равновесной смеси слить по 5 мл приготовленных растворов FeCl_3 и салициловой кислоты (при этом исходные концентрации указанных веществ уменьшаются в два раза за счет разбавления).

Для определения D_{\max} приготовить вспомогательные смеси, сливая по 5 мл приготовленного раствора FeCl_3 и 0,01 М раствора салициловой кислоты. Более чем десятикратный избыток салициловой кислоты в этом случае практически полностью смещает равновесие в сторону образования комплексного иона.

Приготовить не менее трех растворов равновесной и вспомогательной смеси и измерить их оптическую плотность D и D_{\max} соответственно. Экспериментальные значения занести в табл. 6 и рассчитать среднее значение оптической плотности.

Измерения проводятся при длине волны $\lambda = 540$ нм, в качестве раствора сравнения используется дистиллированная вода.

Таблица 6

Экспериментальные данные

Величина	Измерение			Среднее значение
	1	2	3	
D				
D_{\max}				

Используя среднеарифметические значения D и D_{\max} , вычислить концентрацию комплексного иона x в равновесной смеси по формуле (24). Равновесные концентрации исходных веществ найти по уравнению реакции, исходя из их начальных концентраций (*с учетом разбавления*) и равновесной концентрации комплексного иона.

Используя найденные значения равновесных концентраций и принимая, что $C_{\text{H}^+} = 0,005$ моль/л, вычислить концентрационную константу равновесия:

$$K_c = \frac{C_{\text{компл}} \cdot C_{\text{H}^+}^2}{C_{\text{к-ты}} \cdot C_{\text{FeCl}_3}} = \frac{x \cdot C_{\text{H}^+}^2}{(C_{0 \text{к-ты}} - x)(C_{0 \text{FeCl}_3} - x)}. \quad (25)$$



С использованием ПО «Практикум по физической химии» провести Q -тест и статистическую обработку экспериментальных данных, если имеется четыре и более результатов параллельных измерений константы равновесия.

Контрольные вопросы

1. Что такое константа химического равновесия? От чего она зависит?
2. Назовите признаки химического равновесия.
3. Связь констант равновесия K_p и K_c .
4. Как зависит константа равновесия K_p от температуры?
5. Сформулируйте принцип Ле Шателье. Способы смещения химического равновесия.
6. В чем заключается фотометрический метод определения константы равновесия химической реакции?
7. Для реакции, приведенной в табл. 7, запишите константу равновесия K_p . Реакция является гомогенной или гетерогенной? Укажите, как будет влиять на равновесный выход продукта:
 - а) увеличение общего давления в системе;
 - б) повышение температуры (знак стандартного теплового эффекта реакции ΔH° указан в табл. 7);
 - в) увеличение парциального давления участника реакции А при $V = const$;
 - г) введение в систему газообразных инертных примесей при постоянном общем давлении.

Таблица 7

Исходные данные для задачи 7

Вариант	Реакция	ΔH°	А
1	$C_{\text{тв}} + O_{2\text{г}} \rightleftharpoons CO_{2\text{г}}$	$\Delta H^\circ < 0$	CO_2
2	$2Fe_{\text{тв}} + 3/2O_{2\text{г}} \rightleftharpoons Fe_2O_{3\text{тв}}$	$\Delta H^\circ < 0$	O_2
3	$H_{2\text{г}} + F_{2\text{г}} \rightleftharpoons 2HF_{\text{г}}$	$\Delta H^\circ < 0$	HF
4	$CH_{4\text{г}} + 4F_{2\text{г}} \rightleftharpoons CF_{4\text{г}} + 4HF_{\text{г}}$	$\Delta H^\circ < 0$	F_2
5	$As_2O_{3\text{тв}} + O_{2\text{г}} \rightleftharpoons As_2O_{5\text{тв}}$	$\Delta H^\circ < 0$	O_2
6	$3O_{2\text{г}} \rightleftharpoons 2O_{3\text{г}}$	$\Delta H^\circ > 0$	O_3
7	$H_{2\text{г}} + Cl_{2\text{г}} \rightleftharpoons 2HCl_{\text{г}}$	$\Delta H^\circ < 0$	Cl_2
8	$CH_{4\text{г}} + 2O_{2\text{г}} \rightleftharpoons CO_{2\text{г}} + 2H_2O_{\text{ж}}$	$\Delta H^\circ < 0$	CH_4
9	$C_2H_5OH_{\text{г}} \rightleftharpoons C_2H_4_{\text{г}} + H_2O_{\text{г}}$	$\Delta H^\circ > 0$	H_2O
10	$2Al_{\text{тв}} + 3/2O_{2\text{г}} \rightleftharpoons Al_2O_{3\text{тв}}$	$\Delta H^\circ < 0$	O_2
11	$2Cl_{2\text{г}} + 2H_2O_{\text{г}} \rightleftharpoons 4HCl_{\text{г}} + O_{2\text{г}}$	$\Delta H^\circ > 0$	HCl
12	$2CO_{\text{г}} + 2H_{2\text{г}} \rightleftharpoons CH_3COOH_{\text{г}}$	$\Delta H^\circ < 0$	H_2
13	$C_{\text{графит}} + 2H_{2\text{г}} \rightleftharpoons CH_{4\text{г}}$	$\Delta H^\circ < 0$	CH_4
14	$2Fe_{\text{тв}} + 3CO_{2\text{г}} \rightleftharpoons 3CO_{\text{г}} + Fe_2O_{3\text{тв}}$	$\Delta H^\circ > 0$	CO
15	$4H_{2\text{г}} + Fe_3O_{4\text{тв}} \rightleftharpoons 3Fe_{\text{тв}} + 4H_2O_{\text{г}}$	$\Delta H^\circ < 0$	H_2

16	$2\text{NO}_{2\text{г}} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{\text{г}} + \text{O}_{2\text{г}}$	$\Delta H^\circ > 0$	NO
17	$\text{MgCl}_{2\text{тв}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} \rightleftharpoons \text{MgO}_{\text{тв}} + 2\text{HCl}_{\text{г}}$	$\Delta H^\circ > 0$	H ₂ O
18	$\text{N}_{2\text{г}} + 3\text{H}_{2\text{г}} \rightleftharpoons 3\text{NH}_{3\text{г}}$	$\Delta H^\circ < 0$	NH ₃
19	$\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{тв}} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{г} + \text{HCl}_{\text{г}}$	$\Delta H^\circ > 0$	HCl
20	$2\text{H}_{2\text{г}} + \text{O}_{2\text{г}} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	$\Delta H^\circ < 0$	O ₂

8. При температуре T константа равновесия химической реакции

$$v_{\text{A}}\text{A} + v_{\text{B}}\text{B} \rightleftharpoons v_{\text{C}}\text{C} + v_{\text{D}}\text{D}$$

равна K_p (табл. 8). Рассчитать равновесную степень превращения исходного вещества А, если начальные парциальные давления исходных реагентов А и В равны соответственно $p_{0,\text{A}}$ и $p_{0,\text{B}}$, а начальные парциальные давления продуктов реакции С и D равны нулю.

Таблица 8

Исходные данные для задачи 8

Вариант	Реакция	K_p	Начальное давление, атм	
			$p_{0,\text{A}}$	$p_{0,\text{B}}$
1	$\text{H}_{2\text{г}} + \text{I}_{2\text{г}} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{\text{г}}$	32	8,0	0,7
2	$\text{C}_3\text{H}_{6\text{г}} + \text{H}_{2\text{г}} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_{8\text{г}}$	0,4	0,6	0,4
3	$\text{SO}_{2\text{г}} + \text{Cl}_{2\text{г}} \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_{2\text{г}}$	0,25	0,7	0,5
4	$\text{C}_2\text{H}_{2\text{г}} + \text{H}_{2\text{г}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4\text{г}}$	14	0,6	0,5
5	$\text{N}_{2\text{г}} + \text{O}_{2\text{г}} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{\text{г}}$	0,02	0,5	0,3
6	$\text{N}_2\text{O}_{4\text{г}} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2\text{г}}$	0,8	0,6	–
7	$\text{CO}_{\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} \rightleftharpoons \text{CO}_{2\text{г}} + \text{H}_{2\text{г}}$	0,9	1,0	0,8
8	$\text{PCl}_{5\text{г}} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3\text{г}} + \text{Cl}_{2\text{г}}$	4,2	0,7	–
9	$\text{CO}_{\text{г}} + \text{Cl}_{2\text{г}} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2\text{г}}$	0,32	0,4	0,3
10	$\text{C}_3\text{H}_{8\text{г}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4\text{г}} + \text{CH}_{4\text{г}}$	1,5	0,6	–
11	$\text{C}_4\text{H}_{10\text{г}} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_{6\text{г}} + \text{CH}_{4\text{г}}$	75	0,5	–
12	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{г}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$	92	0,5	–
13	$\text{C}_2\text{H}_{4\text{г}} + \text{H}_{2\text{г}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{6\text{г}}$	6,2	0,6	0,4
14	$\text{C}_3\text{H}_{8\text{г}} + \text{C}_3\text{H}_{6\text{г}} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{14\text{г}}$	1,8	0,8	0,7
15	$\text{C}_3\text{H}_{8\text{г}} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_{6\text{г}} + \text{H}_{2\text{г}}$	12	0,6	–
16	$\text{C}_2\text{H}_{4\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{г}}$	0,04	0,6	0,5
17	$\text{C}_6\text{H}_{14\text{г}} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_{8\text{г}} + \text{C}_3\text{H}_{6\text{г}}$	9,2	0,7	–
18	$\text{CO}_{2\text{г}} + \text{H}_{2\text{г}} \rightleftharpoons \text{CO}_{\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$	2,5	0,9	0,8
19	$2\text{NO}_{2\text{г}} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4\text{г}}$	0,03	0,5	–
20	$\text{I}_{2\text{г}} \rightleftharpoons 2\text{I}_{\text{г}}$	1,5	0,4	–

3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролиты – это вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. Различают сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты – это вещества, которые при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы (HCl, H₂SO₄, KCl, NaOH и др.). Слабые электролиты – это вещества, которые при растворении в воде диссоциируют на ионы частично (CH₃COOH, NH₄OH и др.).

Удельная электропроводность κ – это проводимость столбика раствора, помещенного между двумя одинаковыми параллельными электродами, расположенными друг от друга на расстоянии 1 м и имеющими площадь 1 м².

Эквивалентная электропроводность λ – это электропроводность раствора, помещенного между двумя одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга и имеющими такую площадь, чтобы в объеме раствора между ними содержался 1 моль экв растворенного вещества.

Удельная и эквивалентная электропроводности связаны соотношением

$$\lambda = \frac{\kappa}{1000 \cdot C_n} \quad (26)$$

Размерности величин в формуле: λ – См · м²/моль экв; κ – См/м; C_n – моль экв/л.

Удельная и эквивалентная электропроводность зависит от природы и концентрации электролита, природы растворителя и температуры.

Для сильных и слабых электролитов выполняется *закон Кольрауша*:

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}, \quad (27)$$

где λ_0 – предельная эквивалентная электропроводность электролита; $\lambda_{0,+}$ и $\lambda_{0,-}$ – предельная эквивалентная электрическая проводимость катиона и аниона соответственно. Значения $\lambda_{0,+}$ и $\lambda_{0,-}$ приводятся в справочниках [15, табл. 65].

Измерение электропроводности растворов (кондуктометрия) позволяет осуществлять определение констант диссоциации слабых электролитов, а также может быть использовано при рассмотрении любого равновесия в растворе между ионами и незаряженными частицами, например, для определения произведения растворимости малорастворимых соединений. Измерение электропроводности также применя-

ется в химическом анализе для установления конечной точки титрования (кондуктометрическое титрование), для оценки качества дистиллированной воды и др.

Инструкция по работе на кондуктометре Hanna EC 215 приведена в приложении, с. 75.

Лабораторная работа № 3.1 **Определение электропроводности** **растворов сильных электролитов**

Цель работы: экспериментальное определение предельной эквивалентной электропроводности и коэффициентов электропроводности сильного электролита.

Оборудование и реактивы: кондуктометр; мерные колбы (50 мл); стаканчики (50 мл); калибровочный раствор KCl; исходные растворы исследуемых сильных электролитов (H₂SO₄, HCl и др.).

Сущность работы. Для разбавленных растворов сильных электролитов выполняется уравнение Кольрауша

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{C_n}, \quad (28)$$

где λ – эквивалентная электропроводность раствора электролита, См · м² · (моль экв)⁻¹; λ_0 – предельная эквивалентная электропроводность раствора электролита, См · м² · (моль экв)⁻¹; B – коэффициент уравнения Кольрауша, См · м² · л^{0,5} · (моль экв)^{-1,5}; C_n – молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация), моль экв · л⁻¹.

Как следует из уравнения Кольрауша, на графике зависимости $\lambda = f(\sqrt{C_n})$ для разбавленных растворов сильных электролитов должна наблюдаться прямая линия (рис. 7). Наличие линейной зависимости позволяет определить λ_0 и B для растворов сильных электролитов графически или аналитически. Построив график зависимости $\lambda = f(\sqrt{C_n})$, B определяют по тангенсу угла наклона линейного участка ($B = \operatorname{tg} \beta = |AB| / |BC|$), а λ_0 находят, экстраполируя линейный участок до пересечения с осью λ при $\sqrt{C_n} = 0$.

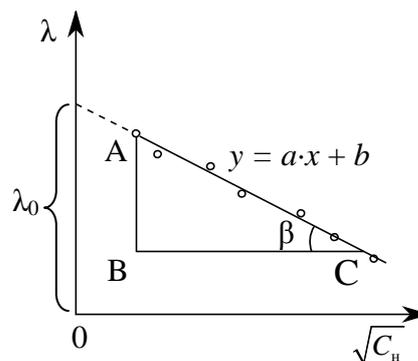


Рис. 7. Зависимость $\lambda = f(\sqrt{C_n})$

При построении графической зависимости на компьютере численное значение коэффициента b регрессионного уравнения, полученного методом наименьших квадратов, соответствует значению λ_0 , а коэффициент a представляет собой коэффициент B уравнения Кольрауша по абсолютной величине.

Выполнение работы. Рассчитать объемы растворов сильного электролита с концентрацией 0,1 моль экв/л, необходимые для приготовления 50 мл растворов с заданными концентрациями (электролит и концентрации указывает преподаватель), используя закон эквивалентов $C_{\text{приг}} \cdot V_{\text{приг}} = C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}$. С помощью мерной пипетки перенести рассчитанные объемы электролита в мерные колбы на 50 мл и довести дистиллированной водой до метки. Выполнить калибровку кондуктометра в соответствии с инструкцией к прибору.

Приготовленные растворы перелить в стаканчики и измерить их удельную электропроводность κ , переходя от меньшей концентрации к большей. Результаты измерений свести в табл. 9.

Таблица 9

Экспериментальные и расчетные данные

C , моль экв · л ⁻¹	κ , См · м ⁻¹	λ , См · м ² · (моль экв) ⁻¹	\sqrt{C} , (моль экв · л ⁻¹) ^{1/2}	f

Для всех растворов вычислить эквивалентную электропроводность по формуле (26).

По полученным данным построить зависимость $\lambda = f(\sqrt{C})$, из которой графически определить экспериментальное значение $\lambda_{0, \text{эксп}}$ и коэффициент B в уравнении Кольрауша.

Используя справочные данные, при помощи закона Кольрауша (27) рассчитать теоретическое значение предельной эквивалентной электропроводности $\lambda_{0, \text{теор}}$ исследуемого сильного электролита.

Рассчитать коэффициент электропроводности электролита для всех концентраций по формуле $f = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ и занести полученные значения в табл. 9.

Рассчитать абсолютную (Δ) и относительную (ε) погрешности определения λ_0 :

$$\Delta = |\lambda_{0, \text{теор}} - \lambda_{0, \text{эксп}}|; \varepsilon = \frac{\Delta}{\lambda_{0, \text{теор}}} \cdot 100\%.$$

- ◆ По указанию преподавателя построить графики зависимостей $\alpha = f(C)$, $\lambda = f(C)$, $f = f(C)$.



**Предельная эквивалентная электропроводность ионов λ_0 ,
См · м² · (моль экв)⁻¹, при температуре 298 К**

H ⁺	349,8 · 10 ⁻⁴	SO ₄ ²⁻	80,0 · 10 ⁻⁴	Cl ⁻	76,35 · 10 ⁻⁴
Na ⁺	50,1 · 10 ⁻⁴	K ⁺	73,5 · 10 ⁻⁴	OH ⁻	198,3 · 10 ⁻⁴



С использованием ПО «Практикум по физической химии» построить график зависимости $\lambda = f(\sqrt{C})$, определить λ_0 и коэффициент B уравнения Кольрауша; построить графики зависимостей $\alpha = f(C)$, $\lambda = f(C)$, $f = f(C)$.

Лабораторная работа № 3.2 **Определение электропроводности** **растворов слабых электролитов**

Цель работы: кондуктометрическое определение характеристик слабых электролитов:

- *вариант 1:* экспериментальное определение степени и константы диссоциации слабого электролита, а также pH его раствора;
- *вариант 2:* экспериментальное определение константы диссоциации и предельной эквивалентной электропроводности слабого электролита.

Оборудование и реактивы: кондуктометр; мерные колбы (50 мл); стаканчики (50 мл); мерные пипетки; калибровочный раствор KCl; исходные растворы исследуемых слабых электролитов (CH₃COOH, C₆H₅COOH и др.).

Сущность работы. Важнейшими характеристиками слабых электролитов являются степень и константа диссоциации. Степень диссоциации представляет собой отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к исходному числу молекул. Степень диссоциации слабого электролита можно определить экспериментально путем измерения электропроводности:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}, \quad (29)$$

где λ и λ_0 – эквивалентная и предельная эквивалентная электропроводности раствора слабого электролита соответственно.

Константа диссоциации связана со степенью диссоциации законом разведения Оствальда:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}, \quad (30)$$

где C – концентрация слабого электролита.

Предельную эквивалентную электропроводность слабого электролита λ_0 , а также его константу диссоциации $K_{\text{д}}$ можно определить графически. Подставим в уравнение (30) выражение (29):

$$K_{\text{д}} = \frac{\lambda^2 \cdot C}{\lambda_0 \cdot (\lambda_0 - \lambda)}. \quad (31)$$

Приведем выражение (31) к линейному виду:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_{\text{д}} \cdot \lambda_0^2} C \cdot \lambda. \quad (32)$$

Из уравнения (32) видно, что построив зависимость в координатах $1/\lambda = f(C \cdot \lambda)$, можно найти $1/\lambda_0$ как величину, равную длине отрезка, отсекаемого прямой линией на оси ординат (рис. 8, а). По тангенсу угла наклона прямой можно найти $K_{\text{д}}$:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{K_{\text{д}} \cdot \lambda_0^2}, \quad K_{\text{д}} = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha \cdot \lambda_0^2}.$$

Уравнение (31) можно линеаризовать и в другом виде:

$$C \cdot \lambda = K_{\text{д}} \cdot \lambda_0^2 \cdot \frac{1}{\lambda} - K_{\text{д}} \cdot \lambda_0. \quad (33)$$

Тогда для нахождения λ_0 и $K_{\text{д}}$ строят график зависимости в координатах $C \cdot \lambda = f(1/\lambda)$. По значению тангенса угла наклона прямой $\operatorname{tg} \alpha = K_{\text{д}} \cdot \lambda_0^2$ и длины отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат ($-K_{\text{д}} \cdot \lambda_0$), находят величины λ_0 и $K_{\text{д}}$ (рис. 8, б).

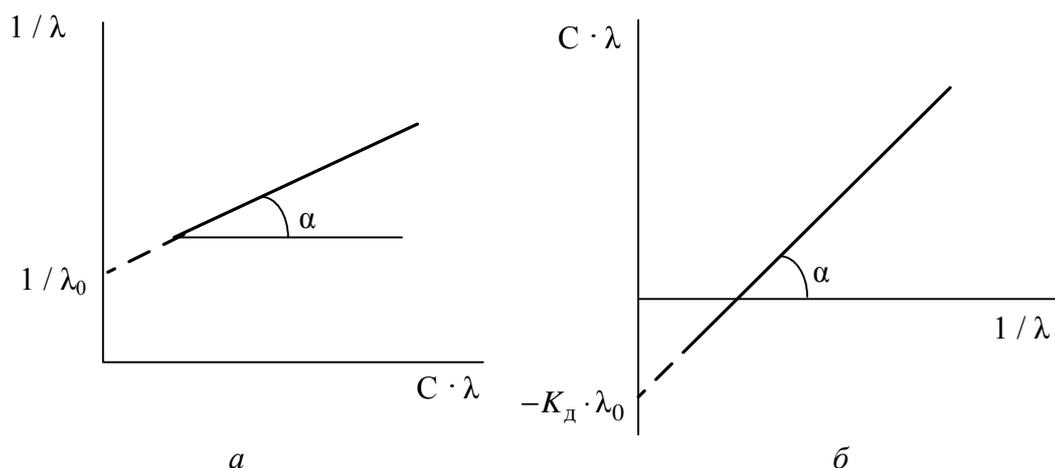


Рис. 8. Графическое определение λ_0 и K_d слабого электролита в координатах $1/\lambda = f(C \cdot \lambda)$ (а) и $C \cdot \lambda = f(1/\lambda)$ (б)

Выполнение работы. Рассчитать объемы растворов слабого электролита с концентрацией 0,1 моль экв/л, необходимые для приготовления 50 мл растворов с заданными концентрациями (концентрации указывает преподаватель), используя закон эквивалентов $C_{\text{приг}} \cdot V_{\text{приг}} = C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}$. С помощью мерной пипетки перенести рассчитанные объемы слабого электролита в мерные колбы и довести дистиллированной водой до метки. Выполнить калибровку кондуктометра в соответствии с инструкцией к прибору.

Приготовленные растворы перелить в стаканчики и измерить их удельную электропроводность κ . Результаты измерений свести в таблицу, при необходимости выделив из величины $\kappa_{\text{р-ра}}$ величину $\kappa_{\text{в-ва}}$:

$$\kappa_{\text{в-ва}} = \kappa_{\text{р-ра}} - \kappa_{\text{р-ля}}$$

где $\kappa_{\text{в-ва}}$ – удельная электропроводность слабого электролита; $\kappa_{\text{р-ра}}$ – измеренное значение удельной электропроводности раствора; $\kappa_{\text{р-ля}}$ – удельная электропроводность растворителя (дистиллированной воды).

Выполнение работы осуществляют по одному из вариантов.

Вариант 1 – Экспериментальное определение степени и константы диссоциации слабого электролита, а также рН его раствора

По формуле (26) рассчитать значения эквивалентной электропроводности λ слабого электролита и при различных концентрациях раствора. Результаты свести в табл. 10.

Экспериментальные и расчетные данные

C , моль экв \cdot л ⁻¹	α , см \cdot м ⁻¹	λ , см \cdot м ² \cdot (моль экв) ⁻¹	α	рН	K_d	\bar{K}_d

Рассчитать теоретическое значение предельной эквивалентной электропроводности исследуемого электролита λ_0 по закону Кольрауша (27). Значения предельных эквивалентных электропроводностей катиона и аниона взять в справочнике.

Рассчитать степень диссоциации слабого электролита при различных концентрациях по формуле (29) и вычислить рН этих растворов, используя соотношение

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(\alpha \cdot C). \quad (34)$$

Вычислить значения константы диссоциации K_d при всех концентрациях по закону разведения Оствальда (30) и найти среднее значение константы диссоциации \bar{K}_d . Сравнить полученное значение \bar{K}_d с табличной величиной $K_{d, \text{теор}}$ и рассчитать абсолютную (Δ) и относительную (ε) погрешности определения константы диссоциации:

$$\Delta = |\bar{K}_d - K_{d, \text{теор}}|; \quad \varepsilon = \frac{\Delta}{K_{d, \text{теор}}} \cdot 100\% .$$

Вариант 2 – Экспериментальное определение константы диссоциации и предельной эквивалентной электропроводности слабого электролита

Рассчитать значения эквивалентной электропроводности слабого электролита по формуле (26) и значения $1/\lambda$ и $C \cdot \lambda$ при различных концентрациях раствора, занести их в табл. 11.

Экспериментальные и расчетные данные

C , моль экв \cdot л ⁻¹	α , см \cdot м ⁻¹	λ , см \cdot м ² \cdot (моль экв) ⁻¹	$1/\lambda$, см ⁻¹ \cdot м ⁻² \cdot моль экв	$C \cdot \lambda$, см \cdot м ² \cdot л ⁻¹

Построить по полученным данным зависимости в координатах $1/\lambda = f(C \cdot \lambda)$ либо $C \cdot \lambda = f(1/\lambda)$ (по указанию преподавателя) и графически определить $\lambda_{0, \text{эксп}}$ и $K_{d, \text{эксп}}$ слабого электролита.

При помощи закона Кольрауша (27) рассчитать теоретическое значение предельной эквивалентной электропроводности $\lambda_{0, \text{теор}}$ исследуемого электролита.

Рассчитать абсолютную (Δ) и относительную (ε) погрешности определения λ_0 :

$$\Delta = |\lambda_{0, \text{эксп}} - \lambda_{0, \text{теор}}| ; \varepsilon = \frac{\Delta}{\lambda_{0, \text{теор}}} \cdot 100\% .$$

- ◆ По указанию преподавателя построить графики зависимостей $\lambda = f(C)$, $\alpha = f(C)$.



Предельная эквивалентная электропроводность ионов λ_0 , См · м² · (моль экв)⁻¹, при температуре 298 К

H ⁺	$349,8 \cdot 10^{-4}$	CH ₃ COO ⁻	$40,9 \cdot 10^{-4}$
C ₃ H ₇ COO ⁻	$32,6 \cdot 10^{-4}$	C ₆ H ₅ COO ⁻	$32,3 \cdot 10^{-4}$

Константы диссоциации слабых кислот

CH ₃ COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	C ₃ H ₇ COOH	$1,51 \cdot 10^{-5}$
C ₆ H ₅ COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$



С использованием ПО «Практикум по физической химии» построить зависимости $1/\lambda = f(C \cdot \lambda)$ или $C \cdot \lambda = f(1/\lambda)$ и определить значения λ_0 , и K_d ; провести Q-тест и статистическую обработку результатов, если имеется 4 и более параллельных определений значения K_d или λ_0 ; построить указанные преподавателем графические зависимости.

Лабораторная работа № 3.3

Определение температурного коэффициента электропроводности раствора электролита

Цель работы: определение температурного коэффициента электропроводности раствора сильного электролита в различных температурных интервалах.

Оборудование и реактивы: кондуктометр; термостат; стаканчики (50 мл); калибровочный раствор KCl; 0,5–1,0 М растворы исследуемых электролитов (KCl, ZnSO₄, CuSO₄ и др.).

Сущность работы. В узком интервале температур электропроводность растворов электролитов изменяется по зависимости

$$\kappa_T = \kappa_{298}[1 + \alpha(T - 298)], \quad (35)$$

где κ_T – удельная электропроводность раствора, См/м, при температуре T , К; κ_{298} – удельная электропроводность раствора электролита при 298 К; α – температурный коэффициент электропроводности, К⁻¹.

Осуществив измерение α при различных температурах, графически или аналитически можно найти величину α в исследуемом температурном диапазоне.

Выполнение работы. Выполнить калибровку кондуктометра в соответствии с инструкцией к прибору. После проведения калибровки ручку «Temperature coefficient» установить в положение 0%/°C.

Исследуемый раствор электролита налить в стаканчик вместимостью 50 мл, стаканчик поместить в термостат и выдержать при температуре 25°C в течение 10–15 мин. Измерить электропроводность исследуемого раствора.

По указанию преподавателя повысить температуру на 5–10°C, выдержать раствор при новом значении температуры 10–15 мин и измерить его удельную электропроводность α_T . Измерения проводят в диапазоне 20–60°C.

На основании полученных данных по формуле

$$\alpha = \frac{\alpha_T - \alpha_{298}}{T - 298} \quad (36)$$

вычислить средний температурный коэффициент электропроводности для каждого температурного интервала.

Рассчитать эквивалентную электропроводность λ_T исследуемого электролита при различных температурах по формуле (26). Полученные экспериментальные и расчетные данные занести в табл. 12.

Таблица 12

Экспериментальные и расчетные данные

T, K	$\alpha_T, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	$\lambda_T, \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{моль экв})^{-1}$	α, K^{-1}

◆ По указанию преподавателя построить графики зависимостей $\alpha = f(T)$ и $\lambda = f(T)$. По зависимости $\alpha = f(T)$ графически определить средний температурный коэффициент электропроводности в изученном интервале температур.

📖 Величина температурного коэффициента электропроводности α для кислот изменяется в интервале 0,010–0,015, для щелочей 0,016–0,020, для солей 0,020–0,025.

💻 С использованием ПО «Практикум по физической химии» построить графики зависимостей $\alpha = f(T)$ и $\lambda = f(T)$ и определить α .

Контрольные вопросы

1. Какие вещества называются электролитами? Привести примеры сильных и слабых электролитов.
2. Закон разведения Оствальда. От чего зависит величина константы диссоциации слабого электролита?
3. Что такое степень диссоциации слабого электролита? От чего зависит эта величина и как она определяется экспериментально?
4. Что такое удельная электрическая проводимость раствора электролита, в чем измеряется и от чего зависит эта величина?
5. Что такое эквивалентная и молярная электрические проводимости раствора электролита, в чем измеряются и от чего зависят эти величины?
6. Изобразите и объясните зависимость удельной и эквивалентной электропроводности раствора электролита от его концентрации и природы.
7. Как и почему электропроводность растворов электролитов зависит от температуры?
8. Что такое предельная эквивалентная электрическая проводимость? Закон Кольрауша.
9. Как при помощи измерений электропроводности определить степень и константу диссоциации слабого электролита, рН его раствора?
10. Как экспериментально определить предельную электрическую проводимость сильного электролита? Уравнение Кольрауша.
11. При 25°C рассчитать удельную электропроводность, эквивалентную электропроводность и рН раствора слабой кислоты А при концентрации С (табл. 13). Значения констант диссоциации K_d указаны в табл. 13.

Таблица 13

Исходные данные для задачи 11

Вариант	Кислота А	С, моль/л	K_d
1	Муравьиная (НСООН)	0,15	$1,77 \cdot 10^{-4}$
2	Уксусная (СН ₃ СООН)	0,02	$1,75 \cdot 10^{-5}$
3	Пропионовая (С ₂ Н ₅ СООН)	0,10	$1,34 \cdot 10^{-5}$
4	Масляная (С ₃ Н ₇ СООН)	0,03	$1,51 \cdot 10^{-5}$
5	Дихлоруксусная (СНСl ₂ СООН)	0,05	$3,32 \cdot 10^{-2}$
6	Хлоруксусная (СН ₂ СlСООН)	0,01	$1,36 \cdot 10^{-3}$
7	Масляная (С ₃ Н ₇ СООН)	0,05	$1,51 \cdot 10^{-5}$
8	Муравьиная (НСООН)	0,015	$1,77 \cdot 10^{-4}$
9	Уксусная (СН ₃ СООН)	0,07	$1,75 \cdot 10^{-5}$

10	Пропионовая (C ₂ H ₅ COOH)	0,04	1,34 · 10 ⁻⁵
11	Дихлоруксусная (CHCl ₂ COOH)	0,005	3,32 · 10 ⁻²
12	Хлоруксусная (CH ₂ ClCOOH)	0,025	1,36 · 10 ⁻³
13	Масляная (C ₃ H ₇ COOH)	0,07	1,51 · 10 ⁻⁵
14	Муравьиная (HCOOH)	0,02	1,77 · 10 ⁻⁴
15	Уксусная (CH ₃ COOH)	0,03	1,75 · 10 ⁻⁵
16	Пропионовая (C ₂ H ₅ COOH)	0,02	1,34 · 10 ⁻⁵
17	Муравьиная (HCOOH)	0,005	1,77 · 10 ⁻⁴
18	Уксусная (CH ₃ COOH)	0,08	1,75 · 10 ⁻⁵
19	Пропионовая (C ₂ H ₅ COOH)	0,002	1,34 · 10 ⁻⁵
20	Масляная (C ₃ H ₇ COOH)	0,005	1,51 · 10 ⁻⁵

4. РАВНОВЕСНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Потенциометрические методы основаны на измерении электродвижущей силы (ЭДС) гальванических элементов (ГЭ). ЭДС гальванического элемента представляет собой разность электродных потенциалов катода (положительного) и анода (отрицательного электрода) при термодинамически обратимой работе гальванического элемента:

$$E_{ГЭ} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} \quad (37)$$

Катодом в гальваническом элементе является электрод с большим, а *анодом* – электрод с меньшим значением электродного потенциала. На катоде протекает процесс *восстановления*, а на аноде – процесс *окисления*. Принято, что в схеме элемента катод записывается справа, а анод – слева, например:



где вертикальная линия | обозначает границу раздела фаз, а двойная вертикальная линия || – солевой мостик.

В качестве солевого мостика может быть использована трубка, которая заполняется горячим раствором, содержащим 3,5 моль/л KCl и 3% агар-агара. После охлаждения раствора образуется гель, обладающий высокой электропроводностью и стабильностью при хранении. Агар-агар – аморфный продукт, состоящий из полисахаридов, содержащихся в некоторых красных морских водорослях. Он практически нерастворим в холодной воде, но легко растворяется в кипящей.

В простейшем случае солевой мостик представляет собой полоску фильтровальной бумаги, смоченную насыщенным раствором KCl.

Электродный потенциал представляет собой ЭДС гальванического элемента, составленного из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода, причем стандартный водородный электрод записывается в схеме элемента слева, а исследуемый электрод – справа.

Стандартный водородный электрод – это платинированный платиновый электрод, хорошо адсорбирующий газообразный водород, опущенный в раствор кислоты с активностью катионов водорода, равной единице, и работающий при давлении водорода, равном 1 атм.

Величину электродного потенциала можно рассчитать по *уравнению Нернста*:

$$E_{\text{ок. ф./в. ф.}} = E_{\text{ок. ф./в. ф.}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ок. ф.}}^{\text{V}_{\text{ок. ф.}}}}{a_{\text{в. ф.}}^{\text{V}_{\text{в. ф.}}}} \quad (38)$$

где $E_{\text{ок. ф./в. ф.}}^{\circ}$ – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; z – число моль эквивалентов веществ (или число моль электронов), участвующих в электродном процессе; F – постоянная Фарадея; $a_{\text{ок. ф.}}$ – активность окисленной формы; $a_{\text{в. ф.}}$ – активность восстановленной формы; $\nu_{\text{ок. ф.}}$ и $\nu_{\text{в. ф.}}$ численно равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении электродной реакции для окисленной и восстановленной форм, соответственно.

Активности ионов в растворах сильных электролитов принимаются равными средним ионным активностям a_{\pm} и могут быть рассчитаны по формуле

$$a_{\pm} = \nu_{\pm} \gamma_{\pm} m. \quad (39)$$

Средний ионный стехиометрический коэффициент электролита ν_{\pm} определяется по соотношению

$$\nu_{\pm} = (\nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu_{+} + \nu_{-}}}, \quad (40)$$

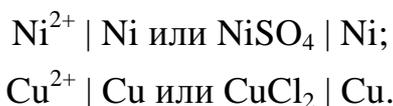
где ν_{+} и ν_{-} – число катионов и анионов в молекуле сильного электролита.

Средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} сильных электролитов приводится в справочниках или рассчитывается по уравнению Дебая – Гюккеля (для разбавленных растворов).

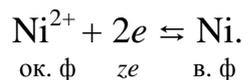
Моляльная концентрация m – химическое количество растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя (воды).

Гальванические элементы могут включать в себя электроды различных типов.

Электрод первого рода, обратимый относительно катиона, представляет собой металл, погруженный в раствор, содержащий катионы этого металла, например:



Запишем реакцию восстановления на никелевом электроде первого рода (ок. ф – окисленная форма, в. ф – восстановленная форма):



Уравнение Нернста для этого электрода:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{a_{\text{Ni}}}.$$

Активности индивидуальных твердых и жидких веществ постоянного состава принимаются равными единице.

Таким образом, уравнение Нернста для никелевого электрода первого рода примет вид

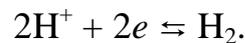
$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ni}^{2+}}.$$

К электродам первого рода можно также отнести газовые и амальгамные электроды.

Газовый электрод представляет собой инертный металл, находящийся в контакте одновременно с газом и раствором, содержащим катионы или анионы того же элемента, которым образованы молекулы газа, например:



Процесс восстановления на газовом водородном электроде:



Уравнение Нернста:

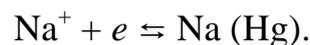
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}.$$

Активности газообразных участников реакции принимаются равными их парциальным давлениям.

Амальгамный электрод представляет собой амальгаму металла, находящуюся в контакте с раствором, содержащим катионы этого металла, например:



Электродный процесс и уравнение Нернста для данного электрода имеет вид:



$$E_{\text{Na}^+/\text{Na} (\text{Hg})} = E_{\text{Na}^+/\text{Na} (\text{Hg})}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na} (\text{Hg})}}.$$

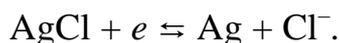
Следует отметить, что активность металла в амальгаме не равна единице.

Электрод второго рода, обратимый относительно аниона, представляет собой металл, покрытый своим труднорастворимым соединением, опущенный в раствор, содержащий сильный электролит, в состав которого входит анион этого труднорастворимого соединения, например:



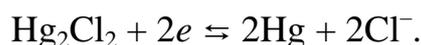
Электроды второго рода характеризуются постоянным значением электродного потенциала и могут быть использованы в качестве *электродов сравнения*. Наиболее широкое применение в качестве электродов сравнения нашли хлорсеребряный и каломельный электроды второго рода.

Электродная реакция и уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода второго рода записываются следующим образом:



$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

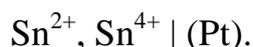
Величина электродного потенциала насыщенного хлорсеребряного электрода при 25°C составляет 0,1988 В и может незначительно изменяться за счет примеси AgBr и в кислых растворах под влиянием растворенного кислорода. Для каломельного электрода:



$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

Величина электродного потенциала насыщенного каломельного электрода при 25°C составляет 0,2415 В.

Окислительно-восстановительный электрод представляет собой инертный металл, опущенный в раствор, содержащий два соединения одного и того же элемента, в которых атомы этого элемента находятся в разных степенях окисления:



Электродный процесс:



Как видно из уравнения реакции, материал электрода (платина) не принимает непосредственного участия в процессе, а выступает лишь в качестве переносчика электронов.

Уравнение Нернста для этого электрода:

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}.$$

С использованием электродов могут быть собраны различные гальванические элементы (рис. 9). В зависимости от характера суммарного процесса, протекающего в элементе, различают химические и концентрационные элементы.

Химические гальванические элементы (ХГЭ) состоят из разных по природе электродов, и в основе их работы лежит протекание химической реакции.

Концентрационные гальванические элементы (КГЭ) состоят из одинаковых по природе электродов. Такие элементы работают за счет выравнивания концентраций растворов одного и того же электролита, давлений одного и того же газа (на двух газовых электродах) или концентрации одного и того же металла в амальгамах (на двух амальгамных электродах).

По наличию жидкостного потенциала гальванические элементы делятся на элементы с переносом и без переноса. В ГЭ *без переноса* оба электрода опущены в один общий раствор и не имеют жидкостного соединения.

Если электроды помещены в разные растворы электролитов, необходимо обеспечить контакт между этими растворами, чтобы ионы электролита смогли переносить заряд от одного электрода к другому. В таких элементах имеется жидкостное соединение растворов и они называются гальваническими элементами *с переносом*.



Рис. 9. Классификация гальванических элементов

Путем измерения ЭДС гальванических элементов можно определить важнейшие термодинамические характеристики химических реакций, протекающих в ГЭ, и сделать вывод о возможности и направлении их протекания.

Измерение ЭДС и электродных потенциалов также используется на практике для нахождения величин электродных потенциалов, активности (концентрации) ионов в растворах, в том числе рН растворов, парциальных давлений газов в различных газовых смесях, активности металлов в амальгамах и других сплавах.

Для измерения ЭДС ГЭ наиболее часто применяют потенциометры, электронные вольтметры с высоким входным сопротивлением или ионометры. Инструкции по работе на иономере И-130М и на потенциометре приведены в приложении, с. 75.

Лабораторная работа № 4.1 **Определение электродных потенциалов**

Цель работы: экспериментальное определение потенциала электрода:

– *вариант 1:* определение электродного потенциала электрода первого рода;

– *вариант 2:* определение среднего ионного коэффициента активности сильного электролита путем измерения электродного потенциала;

– *вариант 3:* определение стандартного потенциала окислительно-восстановительного электрода.

Оборудование и реактивы: потенциометр или иономер; стаканчики (50 мл); мерные колбы (50 мл); пипетки; солевой мостик или полоски фильтровальной бумаги и насыщенный раствор KCl; хлорсеребряный или каломельный электрод; металлические пластинки Zn, Cu или Pb; 0,1 М или 1,0 М растворы ZnSO₄, CuSO₄, Pb(NO₃)₂.

Для варианта 3 дополнительно: Pt электрод; бюретки; 0,05 моль экв/л растворы FeSO₄ и Fe₂(SO₄)₃ (или FeCl₂ и FeCl₃); 0,05 моль экв/л раствор Na₂S₂O₃; 0,05 моль экв/л раствор KMnO₄; KI; раствор крахмала; раствор H₃PO₄.

Сущность работы. Определение величины электродных потенциалов осуществляется путем измерения ЭДС гальванического элемента, составленного из исследуемого электрода и электрода сравнения. В качестве электродов сравнения могут быть использованы электроды второго рода, обратимые относительно аниона, например, насыщенный хлорсеребряный или насыщенный каломельный.

Составим гальванический элемент из цинкового электрода первого рода и насыщенного каломельного электрода второго рода. Выпишем из справочника значения стандартных электродных потенциалов: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}$; $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^{\circ} = 0,268 \text{ В}$ (потенциал насыщенного каломельного электрода не равен $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^{\circ}$ и составляет $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^- \text{нас.}}^{\circ} = 0,2415 \text{ В}$). Так как $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} < E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^{\circ}$, в схеме гальванического элемента цинковый электрод будет являться анодом, а каломельный электрод – катодом. Запишем схему элемента и реакции на электродах.



Суммарная реакция в гальваническом элементе:



ЭДС гальванического элемента можно рассчитать по формуле

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^- \text{нас.}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}.$$

Экспериментально определив значение $E_{\text{ГЭ}}$, величину электродного потенциала цинкового электрода можно найти по формуле

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{эксп}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^- \text{нас.}} - E_{\text{ГЭ}}.$$

Чтобы рассчитать теоретическое значение электродного потенциала, воспользуемся уравнением Нерста для цинкового электрода:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Активность ионов цинка $a_{\text{Zn}^{2+}}$ принимают равной средней ионной активности $a_{\pm \text{ZnSO}_4}$.

Вариант 1 – Измерение электродных потенциалов

Выполнение работы. В соответствии с вариантом задания (табл. 14) составить схему гальванического элемента из исследуемого электрода и электрода сравнения, записать реакции на электродах и суммарную реакцию, протекающую в гальваническом элементе.

Задания для выполнения работы

Задание	Исследуемый электрод	Концентрация раствора электролита, моль/л	Электрод сравнения
1	$Zn^{2+} Zn$	0,002; 0,005	$Cl_{нас.}^- AgCl, Ag$
2	$Zn^{2+} Zn$	0,01; 0,02	$Cl_{нас.}^- AgCl, Ag$
3	$Cu^{2+} Cu$	0,005; 0,01	$Cl_{нас.}^- AgCl, Ag$
4	$Cu^{2+} Cu$	0,01; 0,02	$Cl_{нас.}^- AgCl, Ag$
5	$Zn^{2+} Zn$	0,002; 0,005	$Cl_{нас.}^- Hg_2Cl_2, Hg$
6	$Zn^{2+} Zn$	0,01; 0,02	$Cl_{нас.}^- Hg_2Cl_2, Hg$
7	$Cu^{2+} Cu$	0,005; 0,01	$Cl_{нас.}^- Hg_2Cl_2, Hg$
8	$Cu^{2+} Cu$	0,01; 0,02	$Cl_{нас.}^- Hg_2Cl_2, Hg$
9	$Pb^{2+} Pb$	0,002; 0,005	$Cl_{нас.}^- AgCl, Ag$
10	$Pb^{2+} Pb$	0,01; 0,02	$Cl_{нас.}^- Hg_2Cl_2, Hg$

Рассчитать объемы растворов электролитов (для медного электрода – $CuSO_4$, для цинкового – $ZnSO_4$, для свинцового – $Pb(NO_3)_2$), необходимых для приготовления 50 мл растворов с заданными концентрациями, используя закон эквивалентов $C_{приг} \cdot V_{приг} = C_{исх} \cdot V_{исх}$.

С помощью мерной пипетки перенести рассчитанные объемы электролитов в мерные колбы вместимостью 50 мл и довести дистиллированной водой до метки. Полученные растворы перелить в стаканчики и опустить в них пластинки из соответствующих металлов.

Собрать гальванический элемент из исследуемого электрода и электрода сравнения (рис. 10). Подключив к клеммам (+) и (–) ион-мера или потенциометра соответственно катод и анод собранного гальванического элемента, измерить значение ЭДС ГЭ не менее трех раз и найти среднее значение $E_{ГЭ}$.

Зная величину электродного потенциала электрода сравнения и измеренное значение ЭДС ГЭ, по формуле (37) вычислить величину электродного потенциала исследуемого электрода.

Рассчитать по уравнению Нернста (38) теоретическое значение электродного потенциала исследуемого электрода. Среднюю ионную активность рассчитать по формуле (39), принимая, что молярная концентрация раствора электролита m приблизительно равна молярной концентрации C .

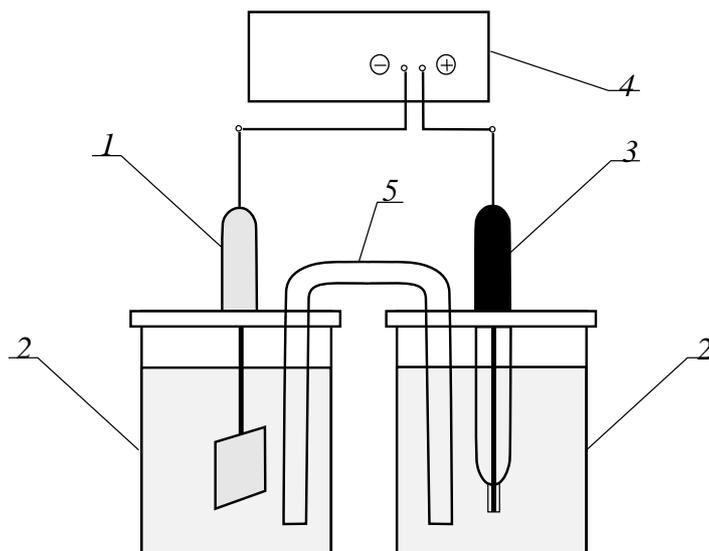


Рис. 10. Схема гальванического элемента на примере ГЭ, составленного из цинкового и каломельного электродов:
 1 – цинковый электрод; 2 – стеклянный стаканчик; 3 – каломельный электрод;
 4 – иономер (потенциометр); 5 – солевой мостик

Рассчитать относительную погрешность определения величины электродного потенциала, сравнив экспериментальное значение с рассчитанным по уравнению Нернста.

Вариант 2. Определение среднего ионного коэффициента активности сильного электролита путем измерения электродного потенциала

Выполнение работы. По указанию преподавателя составить схему гальванического элемента из исследуемого электрода и электрода сравнения, записать реакции на электродах и суммарную реакцию, протекающую в ГЭ.

Рассчитать объемы растворов электролитов (для медного электрода – CuSO_4 , для цинкового – ZnSO_4 , для свинцового – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), необходимых для приготовления 50 мл растворов с заданными концентрациями, используя закон эквивалентов $C_{\text{приг}} \cdot V_{\text{приг}} = C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}$.

С помощью мерной пипетки перенести рассчитанные объемы электролитов в мерные колбы вместимостью 50 мл и довести дистиллированной водой до метки. Полученные растворы перелить в стаканчики и опустить в них пластинки из соответствующих металлов.

Собрать гальванический элемент из исследуемого электрода и электрода сравнения (рис. 10). Подключив к клеммам (+) и (-) ионо-

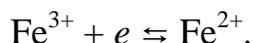
мера или потенциометра соответственно катод и анод собранного гальванического элемента, измерить значение ЭДС ГЭ не менее трех раз и найти среднее значение $E_{ГЭ}$.

Зная величину электродного потенциала электрода сравнения и измеренное значение ЭДС ГЭ, по формуле (37) вычислить величину электродного потенциала исследуемого электрода.

Используя уравнение Нернста (38), определить среднюю ионную активность a_{\pm} электролита. Рассчитать средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} (39), принимая, что моляльная концентрация раствора электролита m приблизительно равна молярной концентрации C . Сравнить полученную величину среднего ионного коэффициента активности с табличной величиной.

Вариант 3. Определение стандартного потенциала окислительно-восстановительного электрода

Сущность работы. Окислительно-восстановительный электрод представляет собой платиновую проволочку, опущенную в раствор, содержащий одновременно ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . На электроде протекает реакция



Уравнение Нернста для этого электрода запишется следующим образом:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}, \quad (41)$$

где $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ – потенциал электрода; $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ}$ – стандартный электродный потенциал; $a_{Fe^{3+}}$ и $a_{Fe^{2+}}$ – активности ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} .

Определив величину электродного потенциала при известном соотношении активностей, можно рассчитать значение стандартного электродного потенциала электрода $Fe^{2+}, Fe^{3+} | (Pt)$.

Выполнение работы. По указанию преподавателя составить схему гальванического элемента из окислительно-восстановительного электрода $Fe^{2+}, Fe^{3+} | (Pt)$ и электрода сравнения, записать реакции на электродах и суммарную реакцию, протекающую в ГЭ.

Приготовить в стаканчике 30 мл смеси из растворов $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$ или $FeCl_2$ и $FeCl_3$ (исходная концентрация растворов 0,05 моль экв/л) в соотношении, заданном преподавателем (табл. 15).

Объемы исходных растворов для приготовления исследуемой смеси

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
$V(\text{FeSO}_4)$, мл	3	7,5	9	12	15	22,5	27
$V(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$, мл	27	22,5	21	18	15	7,5	3

В полученную смесь опустить платиновый электрод и собрать гальванический элемент из исследуемого электрода и электрода сравнения.

Подключив к клеммам (+) и (–) иономера или потенциометра соответственно катод и анод собранного гальванического элемента, измерить значение ЭДС ГЭ не менее трех раз и найти среднее значение $E_{\text{ГЭ}}$.

По окончании измерений смесь анализируют на содержание ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Для этого в две колбы для титрования следует отобрать мерной пипеткой по 10 мл смеси.

Для определения содержания ионов Fe^{2+} к 10 мл смеси прибавить несколько капель раствора H_3PO_4 и титровать 0,05 моль экв/л раствором KMnO_4 до образования не исчезающей розовой окраски. Записать объем раствора KMnO_4 , израсходованный на титрование (V_1).

Для определения содержания ионов Fe^{3+} к 10 мл смеси добавить 1,5–2,0 г сухого KI и через 3–5 мин оттитровать выделившийся йод 0,05 моль экв/л раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с добавлением крахмала в конце титрования (до исчезновения синей окраски раствора). Записать объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование (V_2).

Подставить в уравнение Нернста (41) вместо отношения активностей ионов $a_{\text{Fe}^{3+}} / a_{\text{Fe}^{2+}}$ пропорциональные им объемы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и KMnO_4 (V_2 и V_1), полученные при титровании:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (42)$$

Зная величину электродного потенциала электрода сравнения и измеренное значение ЭДС ГЭ, по формуле (37) вычислить величину электродного потенциала исследуемого электрода $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, после чего по формуле (42) найти стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительного электрода $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$. Сравнить найденную величину с табличным значением.

По указанию преподавателя готовят другие растворы и определяют электродный потенциал исследуемого электрода.

- ◆ Для выполнения работы может быть использован электролит состава: $K_4[Fe(CN)_6]$ – 3,8 г/л и $K_3[Fe(CN)_6]$ – 13,5 г/л. ЭДС ГЭ, составленного из окислительно-восстановительного электрода $Fe^{2+}, Fe^{3+} | (Pt)$ в этом электролите и насыщенного хлорсеребряного электрода, при 25°C составляет 275 ± 15 мВ.



Стандартные электродные потенциалы

Электрод	E°, V	Электрод	E°, V
$Zn^{2+} Zn$	-0,76	$Pb^{2+} Pb$	-0,126
$Cu^{2+} Cu$	0,337	$Fe^{2+}, Fe^{3+} (Pt)$	0,771

Средние ионные коэффициенты активности сильных электролитов в водных растворах при 298 К

$ZnSO_4$				$CuSO_4$			
$m,$ МОЛЬ/КГ	γ_{\pm}	$m,$ МОЛЬ/КГ	γ_{\pm}	$m,$ МОЛЬ/КГ	γ_{\pm}	$m,$ МОЛЬ/КГ	γ_{\pm}
0,001	0,700	0,05	0,202	0,001	0,740	0,05	0,217
0,002	0,608	0,1	0,150	0,002	–	0,1	0,154
0,005	0,477	0,2	0,104	0,005	0,573	0,2	0,104
0,01	0,387	0,5	0,063	0,01	0,438	0,5	0,062
0,02	0,298	1,0	0,043	0,02	0,317	1,0	0,043

Лабораторная работа № 4.2

Измерение ЭДС гальванического элемента и определение термодинамических характеристик реакции, протекающей в элементе

Цель работы: измерение ЭДС исследуемого гальванического элемента и определение термодинамических характеристик реакции, протекающей в нем.

Оборудование и реактивы: потенциометр или иономер; стаканчики (50 мл); мерные колбы (50 мл); пипетки; полоски фильтровальной бумаги и насыщенный раствор KCl или солевой мостик; электроды (медный и цинковый); растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$.

Сущность работы. В качестве исследуемого гальванического элемента используется химический элемент Даниэля – Якоби, состоящий из двух электродов первого рода – медного и цинкового:

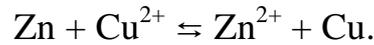


Процессы на электродах:





Суммарная реакция в элементе:



Исследуемый гальванический элемент является химическим гальваническим элементом с переносом. Термодинамические характеристики реакции, протекающей в ГЭ, могут быть рассчитаны путем измерения ЭДС.

Изменение энергии Гиббса (Дж) при температуре T рассчитывается по формуле:

$$\Delta G_T = -zFE_{\text{ГЭ}}, \quad (43)$$

где z – число моль эквивалент веществ, участвующих в реакции; F – постоянная Фарадея, 96 486 Кл/моль экв; $E_{\text{ГЭ}}$ – ЭДС элемента, В.

Изменение энтропии за счет протекания химической реакции в элементе (Дж/К) :

$$\Delta S_T = zF \frac{dE}{dT}, \quad (44)$$

где $\frac{dE}{dT}$ – температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента, В/К.

Тепловой эффект реакции, Дж:

$$\Delta H_T = -zF \left(E_{\text{ГЭ}} - T \frac{dE}{dT} \right), \quad (45)$$

где T – абсолютная температура, К.

Константа равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе, может быть найдена по соотношению:

$$K_a = e^{\frac{zF(E_k^\circ - E_a^\circ)}{RT}}, \quad (46)$$

где E_k° и E_a° – стандартные электродные потенциалы катода и анода, В.

Выполнение работы. Рассчитать объемы растворов соответствующих электролитов (CuSO_4 и ZnSO_4), необходимых для приготовления 50 мл растворов с заданными концентрациями (концентрации указывает преподаватель), используя закон эквивалентов $C_{\text{приг}} \cdot V_{\text{приг}} = C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}$. С помощью мерной пипетки перенести рассчитанные объемы электролитов в мерные колбы вместимостью 50 мл и

довести дистиллированной водой до метки. Полученные растворы перелить в стаканчики и опустить в них пластинки из соответствующих металлов.

Собрать гальванический элемент из исследуемых электродов (рис. 11). Подключив к клеммам (+) и (–) иономера или потенциометра соответственно катод и анод собранного гальванического элемента, измерить значение ЭДС ГЭ не менее трех раз и найти среднее значение $\bar{E}_{ГЭ}^{эксп}$.

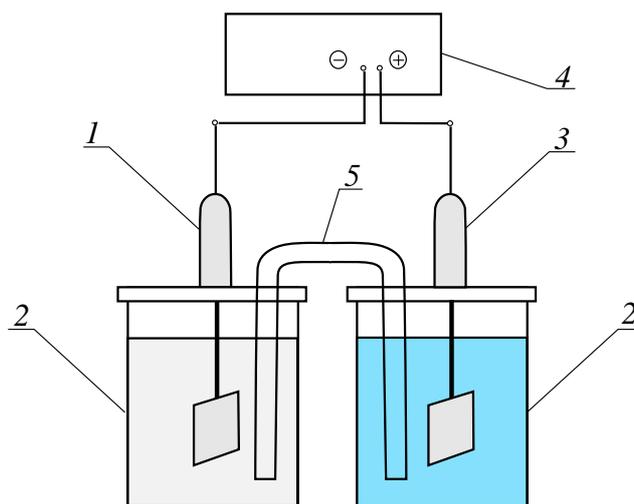


Рис. 11. Схема установки для определения ЭДС медно-цинкового ГЭ:
1 – цинковый электрод; 2 – стеклянный стаканчик; 3 – медный электрод;
4 – иономер (потенциометр); 5 – солевой мостик

Рассчитать по уравнению Нернста теоретическое значение электродных потенциалов цинкового и медного электродов:

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^{теор} = E_{Zn^{2+}/Zn}^o + \frac{RT}{zF} \ln(v_{\pm} \gamma_{\pm} m_{ZnSO_4});$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^{теор} = E_{Cu^{2+}/Cu}^o + \frac{RT}{zF} \ln(v_{\pm} \gamma_{\pm} m_{CuSO_4}).$$

В расчетах можно принять, что моляльная концентрация раствора электролита m приблизительно равна молярной концентрации C .

Рассчитать теоретическое значение ЭДС исследуемого ГЭ:

$$E_{ГЭ}^{теор} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{теор} - E_{Zn^{2+}/Zn}^{теор}.$$

Оценить погрешность экспериментального определения величины ЭДС ГЭ.

По формулам (43–45) рассчитать термодинамические характеристики реакции, протекающей в ГЭ, принимая $\frac{dE}{dT} \approx \frac{dE^\circ}{dT} = -1,37 \cdot 10^{-4}$ В/К. Вычислить константу равновесия химической реакции при $T = 298$ К по формуле (46).

Лабораторная работа № 4.3

Определение рН растворов методом измерения ЭДС

Цель работы: определение рН раствора с помощью хингидронного электрода путем измерения ЭДС ГЭ:

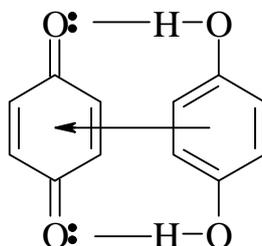
– вариант 1: определение рН раствора;

– вариант 2: определение стандартного электродного потенциала хингидронного электрода.

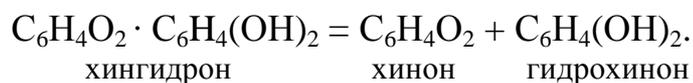
Оборудование и реактивы: потенциометр или иономер; стаканчики (50 мл); полоски фильтровальной бумаги и насыщенный раствор КСl или солевой мостик; Pt электрод; хлорсеребряный или каломельный электрод; хингидрон; исследуемый раствор.

Сущность работы. Для определения рН кислых растворов можно использовать хингидронный электрод, который представляет собой платиновую пластинку, опущенную в кислый раствор, содержащий хингидрон.

Хингидрон представляет собой эквимолекулярную смесь хинона и гидрохинона:

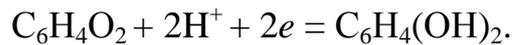


При растворении в воде хингидрон распадается на хинон и гидрохинон:



Как следует из уравнения реакции, концентрации (активности) хинона и гидрохинона в растворе будут одинаковыми.

Хингидронный электрод является окислительно-восстановительным и на поверхности платины протекает реакция



Согласно уравнению Нернста, потенциал хингидронного электрода зависит от активности ионов водорода:

$$E_{\text{хг}} = E_{\text{хг}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{хин}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{гх}}} = E_{\text{хин}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}, \quad (47)$$

где $E_{\text{хг}}^{\circ}$ – стандартный потенциал хингидронного электрода; $a_{\text{хин}}$ и $a_{\text{гх}}$ – активность хинона и гидрохинона в растворе.

С учетом того, что $a_{\text{хин}} = a_{\text{гх}}$ и $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, формулу (47) можно переписать в виде

$$E_{\text{хг}} = E_{\text{хг}}^{\circ} - \frac{2,303RT}{F} \text{pH}. \quad (48)$$

Измерив ЭДС гальванического элемента, составленного из хингидронного электрода и электрода сравнения, можно определить pH раствора.

Зависимость стандартного потенциала хингидронного электрода (В) от температуры (К) описывается уравнением

$$E_{\text{хг}}^{\circ} = 0,69976 - 7,4 \cdot 10^{-4}(T - 298). \quad (49)$$

Хингидронный электрод прост в изготовлении, его равновесный потенциал устанавливается быстро, но он может использоваться только в отсутствии сильных окислителей и при $\text{pH} < 8$, т. к. в щелочных растворах гидрохинон взаимодействует со щелочью и активности хинона и гидрохинона перестают быть равными.

Вариант 1 – Определение pH раствора

Выполнение работы. Составить схему гальванического элемента из хингидронного электрода и электрода сравнения (насыщенного каломельного или насыщенного хлорсеребряного, по указанию преподавателя). Записать реакции на электродах и суммарную реакцию, протекающую в ГЭ.

Для приготовления хингидронного электрода в стаканчик вместимостью 50 мл налить приблизительно 25 мл исследуемого раствора и добавить на кончике шпателя хингидрон. Перемешать раствор стеклянной палочкой и опустить в него платиновый электрод.

Собрать гальванический элемент из исследуемого электрода и электрода сравнения (рис. 12). Подключив к клеммам (+) и (–) ионо-

мера или потенциометра соответственно катод и анод собранного гальванического элемента, измерить значение ЭДС ГЭ не менее трех раз и найти среднее значение $E_{ГЭ}$.

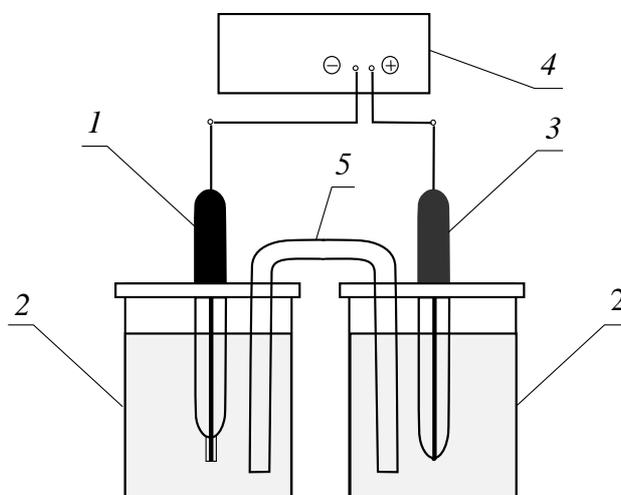


Рис. 12. Схема гальванического элемента для определения pH раствора:
 1 – хлорсеребряный или каломельный электрод; 2 – стеклянный стаканчик;
 3 – платиновый электрод; 4 – иономер или потенциометр; 5 – солевой мостик

По формуле (37) рассчитать потенциал хингидроного электрода, вычислить величину стандартного электродного потенциала при температуре опыта и определить pH исследуемого раствора по соотношению (48).

По указанию преподавателя оценить погрешность экспериментального определения pH.

Вариант 2 – Определение стандартного электродного потенциала хингидронного электрода

Между величиной потенциала хингидронного электрода и pH раствора существует линейная зависимость:

$$E_{\text{хг}} = E_{\text{хг}}^{\circ} - \frac{2,303RT}{F} \text{pH}. \quad (50)$$

Построив график в координатах $E_{\text{хг}} = f(\text{pH})$, по тангенсу угла наклона можно определить $2,303RT / F$, а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, – стандартный электродный потенциал хингидронного электрода при температуре опыта.

Выполнение работы. Собрать гальванический элемент из хингидронного электрода и электрода сравнения и определить pH 4–5

растворов, указанных преподавателем, как описано в варианте 1. Построить график зависимости $E_{\text{хг}} = f(\text{pH})$, по которому определить угловой коэффициент и величину отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат при $\text{pH} = 0$. Сравнить полученную величину стандартного электродного потенциала хингидронного электрода с табличным значением. При необходимости учесть зависимость стандартного электродного потенциала от температуры по формуле (49).



С использованием ПО «Практикум по физической химии» построить график зависимости $E_{\text{хг}} = f(\text{pH})$ с использованием метода наименьших квадратов.

Лабораторная работа № 4.4

Определение температурного коэффициента ЭДС гальванического элемента

Цель работы: определение температурного коэффициента ЭДС гальванического элемента и термодинамических характеристик реакции, протекающей в элементе.

Оборудование и реактивы: иономер или потенциометр; термостат; стаканчики (50 мл); полоски фильтровальной бумаги и насыщенный раствор KCl или солевой мостик; электроды (медный и цинковый); 1,0 М растворы ZnSO_4 и CuSO_4 .

Выполнение работы. Собрать гальванический элемент из медного и цинкового электродов первого рода. Для этого в стаканчики налить приблизительно 30 мл растворов ZnSO_4 и CuSO_4 и опустить в них пластинки из соответствующих металлов, растворы соединить солевым мостиком. Записать схему ГЭ, уравнения реакций, протекающих на электродах, и суммарную реакцию в элементе.

Приготовленный элемент поместить в термостат, установленный на самую низкую температуру, и выдержать в нем 15–20 мин. Подключив к клеммам (+) и (–) иономера или потенциометра соответственно катод и анод собранного гальванического элемента, измерить несколько раз ЭДС ГЭ и найти ее среднее значение (E).

Аналогичные опыты провести при других температурах, указанных преподавателем. Опытные и расчетные данные занести в табл. 16.

Таблица 16

Экспериментальные и расчетные данные

T, K	$E, \text{В}$	$\Delta E / \Delta T$	$\Delta H, \text{кДж}$	$\Delta G, \text{кДж}$	$\Delta S, \text{Дж/К}$

Рассчитать температурный коэффициент ЭДС для каждого интервала температур по формуле

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1}, \quad (51)$$

где E_1 и E_2 – ЭДС ГЭ при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Найти среднее значение $\Delta E / \Delta T$ и принять, что $dE / dT \approx \Delta E / \Delta T$. С использованием найденной величины dE / dT рассчитать ΔH , ΔG и ΔS для реакции, протекающей в элементе, по формулам (43–45).

- ◆ По указанию преподавателя построить график зависимости ЭДС исследуемого ГЭ от температуры, из которого найти dE / dT как угловой коэффициент прямолинейной зависимости.

Контрольные вопросы

1. Какие системы называются гальваническими элементами?
2. Какие процессы протекают на положительном и отрицательном электродах гальванического элемента?
3. Что такое ЭДС гальванического элемента?
4. Дайте определение электродному потенциалу и стандартному электродному потенциалу.
5. Стандартный водородный электрод.
6. Дайте определение и приведите пример записи: а) электрода первого рода; б) электрода второго рода; в) газового электрода; г) окислительно-восстановительного электрода. Запишите уравнение реакции, протекающей на электроде, и уравнение Нернста.
7. Классификация гальванических элементов. Примеры.
8. Как осуществляется экспериментальное определение величины электродного потенциала?
9. Связь ЭДС гальванического элемента с термодинамическими характеристиками реакции, протекающей в элементе.
10. Как можно определить рН раствора путем измерения ЭДС ГЭ?
11. Гальванический элемент составлен из двух электродов (табл. 17). Запишите схему гальванического элемента, уравнения реакций, протекающих на электродах и суммарную реакцию в гальваническом элементе. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента при температуре 298 К.

Исходные данные для задачи 11

Вариант	Электрод 1	Электрод 2
1	$\text{CuSO}_4 \text{Cu}$ $m_1 = 0,005$ моль/кг H_2O	$\text{KBr} \text{AgBr}, \text{Ag}$ $m_2 = 0,002$ моль/кг H_2O
2	$\text{ZnSO}_4 \text{Zn}$ $m_1 = 0,01$ моль/кг H_2O	$\text{NaCl} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ $m_2 = 0,02$ моль/кг H_2O
3	$\text{ZnCl}_2 \text{Zn}$ $m_1 = 0,002$ моль/кг H_2O	$\text{KOH} \text{Ca(OH)}_2, \text{Ca}$ $m_2 = 0,1$ моль/кг H_2O
4	$\text{CuCl}_2 \text{Cu}$ $m_1 = 0,005$ моль/кг H_2O	$\text{KOH} \text{Sr(OH)}_2, \text{Sr}$ $m_2 = 0,2$ моль/кг H_2O
5	$\text{NiSO}_4 \text{Ni}$ $m_1 = 0,1$ моль/кг H_2O	$\text{KOH} \text{Al(OH)}_3, \text{Al}$ $m_2 = 0,5$ моль/кг H_2O
6	$\text{Pb(NO}_3)_2 \text{Pb}$ $m_1 = 0,001$ моль/кг H_2O	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}$ $m_2 = 0,001$ моль/кг H_2O
7	$\text{Co(NO}_3)_2 \text{Co}$ $m_1 = 0,1$ моль/кг H_2O	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$ $m_2 = 0,005$ моль/кг H_2O
8	$\text{CdSO}_4 \text{Cd}$ $m_1 = 0,005$ моль/кг H_2O	$\text{KOH} \text{Al(OH)}_3, \text{Al}$ $m_2 = 0,1$ моль/кг H_2O
9	$\text{AlCl}_3 \text{Al}$ $m_1 = 0,1$ моль/кг H_2O	$\text{KCl} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ $m_2 = 0,05$ моль/кг H_2O
10	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{H}_2$ (Pt) $m_1 = 0,005$ моль/кг H_2O , $p(\text{H}_2) = 1$ атм	$\text{KBr} \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Hg}$ $m_2 = 0,001$ моль/кг H_2O
11	$\text{KCl} \text{Cl}_2$ (Pt) $m_1 = 0,01$ моль/кг H_2O , $p(\text{Cl}_2) = 1$ атм	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{PbSO}_4, \text{Pb}$ $m_2 = 0,02$ моль/кг H_2O
12	$\text{KF} \text{F}_2$ (Pt) $m_1 = 0,1$ моль/кг H_2O , $p(\text{F}_2) = 1$ атм	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}$ $m_2 = 0,05$ моль/кг H_2O
13	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{O}_2$ (Pt) $m_1 = 0,01$ моль/кг H_2O , $p(\text{O}_2) = 1$ атм	$\text{KOH} \text{Ni(OH)}_2, \text{Ni}$ $m_2 = 0,2$ моль/кг H_2O
14	$\text{KOH} \text{H}_2$ (Pt) $m_1 = 0,05$ моль/кг H_2O , $p(\text{H}_2) = 1$ атм	$\text{KBr} \text{AgBr}, \text{Ag}$ $m_2 = 0,1$ моль/кг H_2O
15	$\text{NaCl} \text{Cl}_2$ (Pt) $m_1 = 0,2$ моль/кг H_2O , $p(\text{Cl}_2) = 1$ атм	$\text{ZnCl}_2 \text{Zn}$ $m_2 = 0,1$ моль/кг H_2O
16	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{H}_2$ (Pt) $m_1 = 0,02$ моль/кг H_2O , $p(\text{H}_2) = 1$ атм	$\text{CuCl}_2 \text{Cu}$ $m_2 = 0,1$ моль/кг H_2O
17	$\text{Co(NO}_3)_2 \text{Co}$ $m_1 = 0,5$ моль/кг H_2O	$\text{NaOH} \text{Ni(OH)}_2, \text{Ni}$ $m_2 = 0,02$ моль/кг H_2O
18	$\text{AlCl}_3 \text{Al}$ $m_1 = 0,5$ моль/кг H_2O	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}$ $m_2 = 0,2$ моль/кг H_2O
19	$\text{CdSO}_4 \text{Cd}$ $m_1 = 0,01$ моль/кг H_2O	$\text{ZnSO}_4 \text{Zn}$ $m_2 = 0,05$ моль/кг H_2O
20	$\text{Co(NO}_3)_2 \text{Co}$ $m_1 = 0,2$ моль/кг H_2O	$\text{Pb(NO}_3)_2 \text{Pb}$ $m_2 = 0,1$ моль/кг H_2O

5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

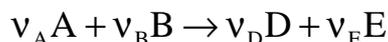
Раздел физической химии, посвященный изучению закономерностей протекания химических процессов во времени, называется химической кинетикой. Количественной оценкой протекания процессов во времени является скорость химической реакции. Для гомогенной химической реакции, протекающей при постоянном объеме, скорость реакции по i -му компоненту представляет собой изменение концентрации i -го компонента в единицу времени. Истинная скорость реакции характеризует скорость реакции в конкретный момент времени и определяется по формуле

$$w_i = \pm \frac{dC_i}{dt}. \quad (52)$$

Принято, что $w_i > 0$, поэтому в формулу (52) для исходных реагентов ставится знак «-», а для продуктов реакции – знак «+», т. к. концентрация исходных реагентов со временем уменьшается, а продуктов реакции – увеличивается.

Согласно *основному постулату химической кинетики*, скорость химической реакции (в целом) в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций исходных реагентов, возведенных в степени, равные частным порядкам реакции.

Для гомогенной необратимой реакции



основной постулат химической кинетики запишется в виде

$$w = k C_A^{n_A} C_B^{n_B}. \quad (53)$$

Скорость реакции в целом w связана со скоростью реакции по i -му компоненту w_i соотношением

$$w = \frac{w_i}{v_i}, \quad (54)$$

где v_i – стехиометрический коэффициент, стоящий перед i -м компонентом в уравнении химической реакции.

Сумма частных порядков называется общим порядком реакции

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i. \quad (55)$$

В каждом конкретном случае порядок реакции определяется экспериментально.

В зависимости от общего порядка реакции кинетические уравнения, связывающие концентрации реагирующих веществ со временем, для простых необратимых гомогенных реакций имеют вид, приведенный в табл. 18.

Период полупревращения $t_{1/2}$ – это время, за которое прореагирует половина исходного вещества (концентрация исходного вещества уменьшится в два раза).

Таблица 18

Кинетические уравнения и периоды полупревращения для реакций различных порядков (при одинаковых начальных концентрациях реагентов)

Порядок реакции n	Кинетическое уравнение	Период полупревращения
0	$C_0 - C = kt$	$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$
1	$\ln \frac{C_0}{C} = kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$
3	$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = kt$	$t_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}$

Одним из основных параметров, влияющих на скорость (константу скорости) реакции, является температура. Зависимость константы скорости реакции k от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (56)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры и определяется природой реакции; E_A – энергия активации химической реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль · К); T – температура, К.

Уравнение (56) может быть записано в виде:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (57)$$

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

Основной целью кинетических исследований является определение скорости химической реакции. Скорость реакции можно опреде-

лять различными способами: через определенные интервалы отбирать пробы из термостатированного реакционного сосуда, быстро их охлаждать или подавлять реакцию химическим путем, а затем анализировать состав пробы; следить за ходом реакции по выделению или поглощению газа.

Особенно удобны физические методы, основанные на поглощении электромагнитного излучения, вращении плоскости поляризации света, изменении показателя преломления, электрической проводимости, которые не нарушают течения реакции.

Результаты кинетических исследований позволяют управлять химическими превращениями, интенсифицировать протекание полезных процессов, тормозить нежелательные. Таким образом, знание кинетических характеристик реакций и механизма их протекания позволяет совершенствовать существующие и создавать новые технологические процессы.

Инструкции по работе на фотометре КФК-3-01 и на спектрофотометре Metertech SP-830 приведены на с. 73, инструкция по работе на поляриметре Polax-2L – на с. 74.

Лабораторная работа № 5.1

Определение константы скорости химической реакции

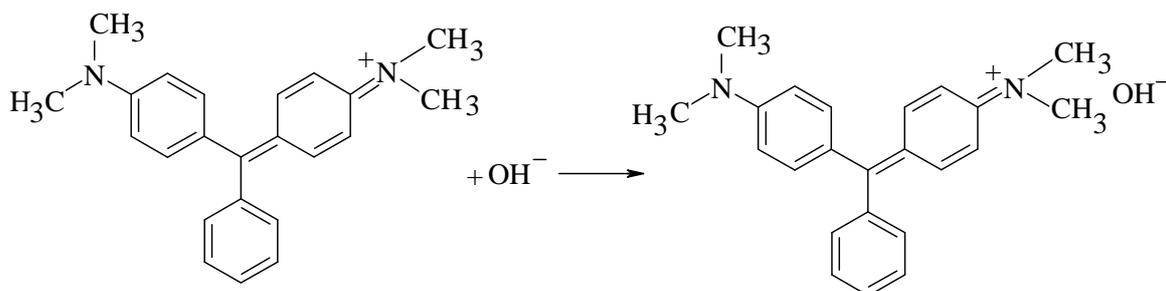
Цель работы: определение константы скорости и периода полупревращения реакции:

- *вариант 1:* взаимодействия малахитового зеленого с гидроксид-ионами;
- *вариант 2:* разложения мурексида в кислой среде.

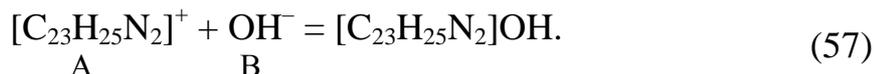
Вариант 1 – Определение константы скорости и периода полупревращения реакции взаимодействия малахитового зеленого с гидроксид-ионами

Оборудование и реактивы: фотометр; кюветы; конические колбы или стаканчики (50 мл); пипетки; 0,02 М раствор щелочи; раствор малахитового зеленого; 0,04 М раствор KNO_3 .

Сущность работы. Индикатор малахитовый зеленый в водном растворе образует окрашенный положительно заряженный ион, который реагирует с OH^- с образованием бесцветного соединения:



Эта реакция может быть записана следующим образом:



В избытке щелочи концентрацию последней можно считать практически постоянной и кинетику реакции можно описать уравнением первого порядка в дифференциальном виде:

$$-\frac{dC_{\text{A}}}{dt} = k \cdot C_{\text{A}}, \quad (58)$$

где k – константа скорости реакции.

Интегрирование уравнения (58) позволяет получить выражение для определения k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,\text{A}}}{C_{\text{A}}}, \quad (59)$$

где $C_{0,\text{A}}$ и C_{A} – соответственно начальная и текущая концентрации малахитового зеленого в исследуемом растворе.

Поскольку в ходе реакции раствор обесцвечивается за счет уменьшения концентрации катионов $[\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2]^+$, за ходом исследуемой реакции можно следить при помощи *колориметрического метода*. Для начальной концентрации C_0 закон Бугера – Ламберта – Бера можно записать в виде

$$D_0 = \varepsilon l C_0, \quad (60)$$

где D_0 – оптическая плотность раствора в начальный момент времени; ε – молярный коэффициент поглощения; C_0 – начальная концентрация окрашенного вещества.

Для текущей концентрации окрашенного вещества C в момент времени t оптическая плотность раствора составит

$$D = \varepsilon l C. \quad (61)$$

Разделив уравнение (60) на (61), получим

$$\frac{D_0}{D} = \frac{C_0}{C}. \quad (62)$$

С учетом (62) кинетическое уравнение для реакции первого порядка (59) примет вид:

$$\ln \frac{D_0}{D} = kt. \quad (63)$$

Выражение (63) можно записать следующим образом:

$$\ln D = \ln D_0 - kt. \quad (64)$$

Уравнение (64) выражает линейную зависимость $\ln D$ от t . Определение константы скорости можно проводить на основании графика (рис. 12) по тангенсу угла наклона прямолинейного участка:

$$k = -\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \beta = \frac{|AB|}{|BC|}. \quad (65)$$

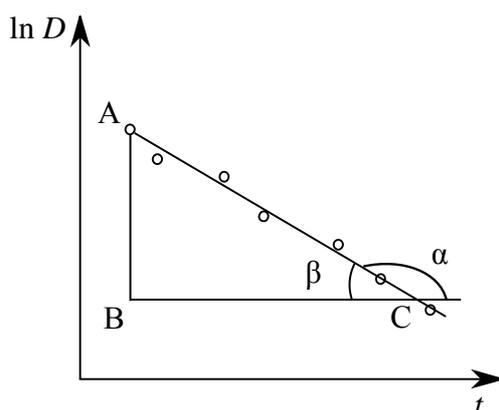


Рис. 12. Определение константы скорости реакции графическим методом

С большей точностью значение k можно определить путем компьютерной обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

Выполнение работы. В стаканчик вместимостью 50 мл поместить 10 мл раствора малахитового зеленого, 5 мл дистиллированной воды и 5 мл 0,02 М раствора КОН или NaOH. Момент добавления щелочи принять за начало реакции. Исследуемую смесь тщательно перемешать и залить в кювету, в кювету сравнения налить дистиллированную воду.

С интервалом в 30 с выполнять измерение оптической плотности раствора при длине волны $\lambda = 590$ нм (10–12 измерений или до дости-

жения оптической плотности, близкой к нулю). Полученные результаты занести в табл. 19 и рассчитать значения $\ln D$.

Таблица 19

Результаты измерений

t, c	D	$\ln D$

Построить график зависимости $\ln D = f(t)$, определить константу скорости реакции и период полупревращения реакции $t_{1/2}$.

По указанию преподавателя изучить влияние ионной силы раствора на кинетику взаимодействия малахитового зеленого со щелочью. Для этого провести аналогичные опыты, в которых вместо 5 мл воды использовать смесь H_2O и 0,04 М раствора KNO_3 . Общий объем смеси H_2O и KNO_3 остается постоянным и равным 5 мл во всех опытах. Составы реакционных смесей представлены в табл. 20.

Таблица 20

Объемы реагентов для приготовления реакционной смеси

Реагент	Объем, мл				
	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3	Смесь 4	Смесь 5
0,02 М КОН	5	5	5	5	5
0,04 М KNO_3	1	2	3	4	5
H_2O	4	3	2	1	0
Раствор малахитового зеленого	10	10	10	10	10

Сопоставив значения константы скорости, полученные для различных вариантов, сделать вывод о влиянии состава раствора на константу скорости реакции.

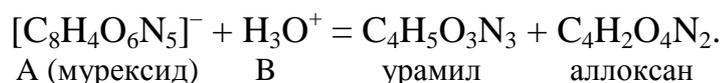


С использованием ПО «Практикум по физической химии» построить графическую зависимость $\ln D = f(t)$ с использованием метода наименьших квадратов и определить константу скорости реакции.

Вариант 2 – Определение константы скорости и периода полупревращения реакции разложения мурексида в кислой среде

Оборудование и реактивы: фотометр; стаканчики (50 мл); пипетки; раствор мурексида; 0,1 М раствор HCl.

Сущность работы. В кислой среде мурексид разлагается на урамил и аллоксан по уравнению



Если концентрация мурексида в реакционной смеси намного меньше концентрации кислоты ($C_{0, A} \ll C_{0, B}$), то концентрацию последней можно считать практически не изменяющейся в ходе реакции и кинетику этой реакции можно описать уравнением первого порядка (59).

Поскольку в ходе реакции раствор обесцвечивается, за ходом исследуемой реакции можно следить при помощи колориметрического метода. Осуществив преобразование кинетического уравнения (см. вариант 1), определение константы скорости исследуемой реакции можно проводить на основании линейной зависимости $\ln D$ от t по тангенсу угла наклона прямолинейного участка (рис. 12).

Выполнение работы. В стаканчик пипеткой внести 10 мл раствора мурексида и 0,1 моль/л раствор HCl (объем раствора HCl указывает преподаватель). Содержимое стаканчика тщательно перемешать. Момент сливания растворов принять за начало реакции.

Исследуемый раствор залить в кювету и при помощи фотометра измерить его оптическую плотность (длина волны 525 нм, кювету сравнения заполнить дистиллированной водой) каждые 30 с (10–12 измерений или до значений оптической плотности, близких к нулю). Полученные результаты занести в табл. 19 и рассчитать значения $\ln D$.

Построить график зависимости $\ln D = f(t)$, определить значение константы скорости реакции k и рассчитать величину периода полупревращения этой реакции $\tau_{1/2}$.

- ◆ По указанию преподавателя рассчитать по закону Бугера – Ламберта – Бера (59) концентрацию мурексида C в каждый момент времени t , построить кинетическую кривую $C = f(t)$ и определить порядок реакции дифференциальным методом Вант-Гоффа (или построить график $D = f(t)$ и определить порядок исследуемой реакции по периоду полупревращения).



С использованием ПО «Практикум по физической химии» построить графическую зависимость $\ln D = f(t)$ и определить константу скорости реакции; построить графики $C = f(t)$ или $D = f(t)$.



Молярный коэффициент поглощения водного раствора мурексида при $\lambda = 525$ нм равен $\varepsilon = 1,21 \cdot 10^4$.

Лабораторная работа № 5.2

Кинетическое исследование процесса инверсии сахарозы

Цель работы: определение константы скорости и периода полупревращения реакции инверсии сахарозы.

Оборудование и реактивы: поляриметр; стаканчики (50 мл); пипетки; 20%-й раствор сахарозы; раствор HCl ($C = 1,0$ – $4,0$ моль/л).

Сущность работы. Сахароза и продукты ее расщепления принадлежат к числу оптически активных веществ, способных изменять положение плоскости поляризации проходящего через них поляризованного света. Величина угла, на который поворачивается плоскость поляризации вышедшего из раствора луча света по сравнению с плоскостью поляризации падающего на раствор луча света, называется углом вращения плоскости поляризации α . Величина этого угла зависит от природы оптически активного вещества, его концентрации в растворе и от толщины слоя раствора и может быть рассчитана по уравнению:

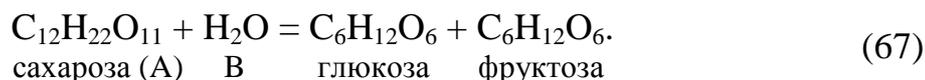
$$\alpha = \alpha_M \cdot C \cdot l, \quad (66)$$

где α_M – молярный коэффициент вращения (постоянная поляризации или удельное вращение), C – молярная концентрация вещества, l – толщина слоя раствора.

Величина α_M зависит от природы вещества, длины волны падающего света, природы растворителя и температуры. Молярный коэффициент вращения представляет собой угол вращения плоскости поляризации света определенной длины волны раствором оптически активного вещества с единичной концентрацией при единичной толщине поглощающего слоя; если C и l измеряют в моль/л и см, то α_M измеряется в градус ($^\circ$) \cdot л \cdot моль $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$ (в СИ размерность α_M – градус($^\circ$) \cdot м 2 \cdot моль $^{-1}$).

Оптически активные вещества могут быть право- и левовращающими: первые поворачивают плоскость поляризации света вправо (вращение по часовой стрелке), вторые – влево (против часовой стрелки). Для правовращающих веществ $\alpha_M > 0$, для левовращающих $\alpha_M < 0$.

Процессом инверсии сахарозы называется реакция гидролитического расщепления сахарозы с образованием глюкозы и фруктозы:



Кинетика этой реакции описывается уравнением

$$-\frac{dC_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}}{dt} = k_2 C_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} C_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (68)$$

однако при большом избытке воды концентрацию последней можно считать практически не изменяющейся с течением времени, и кинетику реакции (67) можно описать уравнением первого порядка:

$$-\frac{dC_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{dt} = kC_{C_{12}H_{22}O_{11}}, \quad (69)$$

где k – псевдоконстанта скорости реакции:

$$k = k_2 C_{H_2O}. \quad (70)$$

Интегрирование уравнения (69) позволяет получить выражение для определения k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}}}{C_{C_{12}H_{22}O_{11}}}, \quad (71)$$

где и $C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}}$ и $C_{C_{12}H_{22}O_{11}}$ – соответственно начальная и текущая концентрации сахарозы в исследуемом растворе.

В водном растворе расщепление сахарозы протекает медленно; для ускорения процесса в систему добавляют кислоту, входящие в состав которой ионы водорода выступают в качестве катализатора.

Сахароза вращает плоскополяризованный луч света вправо ($\alpha_{сах} = 66,55^\circ \cdot \Gamma^{-1} \cdot \text{см}^2$), а продукты ее гидролиза – влево, поскольку глюкоза вращает вправо ($\alpha_{глюк} = 52,5^\circ \cdot \Gamma^{-1} \cdot \text{см}^2$), а фруктоза – влево ($\alpha_{фрукт} = -91,9^\circ \cdot \Gamma^{-1} \cdot \text{см}^2$), поэтому по мере гидролитического расщепления сахарозы угол вращения плоскости поляризации света исследуемым раствором уменьшается, что дает возможность по величине этого угла следить за скоростью реакции. Обозначив угол вращения плоскости поляризации света раствором в начальный момент времени как α_0 , на основании уравнения (66) можно записать

$$\alpha_0 = \alpha_M^A C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}} l, \quad (72)$$

где l – длина поляриметрической трубки (толщина слоя раствора, через который проходит плоскополяризованный свет).

Из уравнения реакции (67) следует, что после завершения процесса инверсии сахарозы концентрации глюкозы и фруктозы будут равны каждая $C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}}$. Тогда угол вращения плоскости поляризации света после завершения реакции (α_∞) может быть рассчитан по уравнению

$$\begin{aligned} \alpha_\infty &= \alpha_M^C C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}} l + \alpha_M^D C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}} l = \\ &= (\alpha_M^C + \alpha_M^D) C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}} l. \end{aligned} \quad (73)$$

Угол вращения плоскости поляризации света исследуемым раствором в произвольный момент времени t (α_t) можно рассчитать на основании аддитивности углов вращения по формуле

$$\alpha_t = \alpha_M^A (C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}} - C_x)l + (\alpha_M^C + \alpha_M^D)C_x l, \quad (74)$$

где C_x – текущая концентрация глюкозы и фруктозы в момент времени t .

Выразив значения α_M^A и $(\alpha_M^C + \alpha_M^D)$ из уравнений (72), (73), и подставив их в формулу (74), получим

$$C_x = \frac{\alpha_0 - \alpha_t}{\alpha_0 - \alpha_\infty} C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}}. \quad (75)$$

Поскольку $C_{C_{12}H_{22}O_{11}} = C_{0,C_{12}H_{22}O_{11}} - C_x$, с учетом (75) выражение (71) для расчета псевдоконстанты скорости реакции k можно записать в виде

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}. \quad (76)$$

Далее, зная концентрацию воды в исследуемом растворе, по уравнению (70) можно рассчитать истинную константу скорости реакции инверсии сахарозы k_2 .

Выполнение работы. Включить поляриметр и настроить его при помощи дистиллированной воды. В стаканчик налить 10 мл раствора сахарозы, после чего к этому раствору добавить 10 мл раствора HCl с заданной концентрацией и тщательно перемешать. В момент сливания растворов включить секундомер.

Заполнить поляриметрическую трубку исследуемым раствором и измерить величину угла вращения плоскости поляризации света реакционной смесью α_t в различные моменты времени t после начала реакции в течение 20 мин через 2 мин. Полученные результаты занести в табл. 21.

Таблица 21

Результаты измерений

t , мин	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\ln (\alpha_t - \alpha_\infty)$

Рассчитать значения $(\alpha_t - \alpha_\infty)$ и $\ln (\alpha_t - \alpha_\infty)$ и занести полученные результаты в табл. 21. Построить зависимость $\ln (\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$, определить α_0 , k и период полупревращения исследуемой реакции $t_{1/2}$.

- ◆ По указанию преподавателя провести измерения при других концентрациях кислоты и сделать вывод о влиянии концентрации кислоты на величину константы скорости реакции инверсии сахарозы.



С использованием ПО «Практикум по физической химии» построить график $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$ и определить α_0 и k .



Угол вращения плоскости поляризации света после завершения реакции инверсии сахарозы составляет $\alpha_\infty = -6,5^\circ$.

Плотность ρ водных растворов сахарозы при 20°C

ω , %	ρ , г/мл	ω , %	ρ , г/мл
5	1,018	15	1,050
10	1,038	20	1,081

Плотность ρ водных растворов HCl

C , моль/л	ρ , г/мл	C , моль/л	ρ , г/мл
1,0	1,016	3,0	1,049
2,0	1,033	4,0	1,066

Контрольные вопросы

1. Дайте определение скорости химической реакции. От чего зависит скорость реакции?
2. Связь скорости реакции по веществу и скорости реакции в целом.
3. Сформулируйте основной постулат химической кинетики.
4. Методы определения порядка реакции.
5. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант – Гоффа. Уравнение Аррениуса.
6. Что такое энергия активации? Как ее можно определить экспериментально?
7. Каким образом можно определить константу скорости химической реакции?
8. На чем основан колориметрический метод определения константы скорости реакции?
9. По уравнению Аррениуса при температуре T рассчитать константу скорости и период полупревращения гомогенной реакции n -го порядка при ($C_{0,A} = C_{0,B} = 1$ моль/л), используя данные о предэкспоненциальном множителе A и энергии активации E_A (табл. 22).

Исходные данные для задачи 9

Вариант	n	T, K	$A, (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{1-n} \cdot \text{с}^{-1}$	$E_A, \text{кДж/моль}$
1	1	300	$7,2 \cdot 10^9$	218,0
2	1	420	$4,0 \cdot 10^{11}$	247,5
3	2	550	$1,6 \cdot 10^7$	94,2
4	2	340	$4,2 \cdot 10^{10}$	180,5
5	2	460	$1,6 \cdot 10^{11}$	165,5
6	2	370	$2,2 \cdot 10^{11}$	140,0
7	1	440	$1,3 \cdot 10^9$	207,8
8	1	520	$3,2 \cdot 10^9$	201,0
9	1	420	$1,3 \cdot 10^{12}$	185,5
10	3	360	$2,7 \cdot 10^7$	54,4
11	2	410	$2,0 \cdot 10^{11}$	140,0
12	2	370	$9,2 \cdot 10^{10}$	186,4
13	3	460	$4,6 \cdot 10^7$	45,5
14	1	390	$4,2 \cdot 10^{10}$	103,5
15	2	410	$9,4 \cdot 10^9$	112,6
16	1	520	$1,2 \cdot 10^{13}$	54,4
17	1	430	$4,9 \cdot 10^9$	175,8
18	1	490	$1,5 \cdot 10^{12}$	272,8
19	2	320	$5,7 \cdot 10^7$	120,6
20	2	370	$3,1 \cdot 10^9$	95,6

10. В табл. 23 для некоторой необратимой гомогенной реакции



приведены значения констант скорости k_1 и k_2 при двух различных значениях температуры T_1 и T_2 . Рассчитать энергию активации реакции, а также константу скорости и период полупревращения при температуре T_3 . Начальная концентрация вещества А составляет $C_{0, A} = 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Порядок реакции равен n , размерность соответствующих констант скорости $(\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{1-n} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Исходные данные для задачи 10

Вариант	T_1	k_1	T_2	k_2	T_3	n
1	300	$4,12 \cdot 10^{-3}$	500	23,6	400	2
2	350	$2,56 \cdot 10^{-4}$	650	12,2	500	3
3	400	$1,24 \cdot 10^{-4}$	600	0,258	500	3
4	450	$7,68 \cdot 10^{-3}$	550	1,12	500	2
5	500	$3,45 \cdot 10^{-3}$	550	0,0456	525	1
6	550	$2,46 \cdot 10^{-4}$	650	$5,64 \cdot 10^{-3}$	750	1
7	600	0,234	700	2,66	800	3
8	650	0,869	750	12,4	700	3
9	700	1,08	800	8,64	750	3
10	750	$3,45 \cdot 10^{-3}$	800	0,0112	770	1
11	800	0,268	850	0,765	820	3
12	850	$8,76 \cdot 10^{-3}$	870	0,0135	890	2
13	900	$7,54 \cdot 10^{-5}$	980	$3,12 \cdot 10^{-4}$	1100	1
14	950	$3,08 \cdot 10^{-3}$	960	$4,52 \cdot 10^{-3}$	1000	1
15	1000	0,268	1050	0,458	950	2
16	1050	1,24	1150	3,54	950	2
17	1100	12,4	1150	23,4	850	2
18	1150	23,5	1200	45,6	850	1
19	1200	56,8	1000	12,5	800	3
20	300	$6,02 \cdot 10^{-5}$	600	0,429	500	2

ПРИЛОЖЕНИЕ

Порядок работы на фотометре КФК-3-01

Подготовка к работе. До начала работы крышка кюветного отделения должна быть закрыта. Подсоединить фотометр к сети 220 В, включить тумблер «Сеть». Подготовка фотометра к работе осуществляется в автоматическом режиме, через 10 мин фотометр выдаст звуковой сигнал и надпись «ГОТОВ К РАБОТЕ. ВВЕДИТЕ РЕЖИМ». Для отключения звукового сигнала нажать кнопку «D».

Для сокращения времени подготовки фотометра к работе при закрытой крышке кюветного отделения после включения тумблера «Сеть» последовательно два раза с интервалом 20–30 с нажать кнопку «D». Погрешность измерений при этом не нормируется.

Измерение оптической плотности:

1. Ручкой установки длин волн установить необходимую длину волны.

2. Поставить в кюветное отделение кюветы с холостым раствором (дальнее гнездо) и фотометрируемым раствором (ближнее гнездо).

3. Ручку перемещения кювет установить в левое положение и закрыть крышку кюветного отделения.

4. Клавишей «D» или «C» выбрать режим измерения «А – ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ».

5. Нажать кнопку «#», при этом на верхнем дисплее отображается надпись «ГРАДУИРОВКА», которая через 2–3 с исчезает и вместо нее появляется надпись «ИЗМЕРЕНИЕ», а на нижнем дисплее отображается значение « $A = 0,000 \pm 0,002$ » (если значение отображается с большим отклонением, необходимо повторно нажать кнопку «#»).

6. Ручку перемещения кювет передвинуть вправо до упора, при этом на нижнем дисплее отображается значение оптической плотности исследуемого раствора.

После завершения измерений ручку перемещения кювет передвинуть в левое положение, нажать кнопку «D» и открыть крышку кюветного отделения.

Порядок работы на спектрофотометре Metertech SP-830

Подготовка к работе. До начала работы тумблер «Сеть» должен быть отключен, кювета извлечена из фотометра, крышка кюветного

отделения – закрыта. Подсоединить фотометр к сети 220 В, включить тумблер «Сеть». На экране отобразится «Initialize, Zeroing...», после чего должно появиться значение «0,000 А» при установленной длине волны. Прогреть прибор в течение 30 мин.

Измерение оптической плотности:

1. Нажатием кнопки «А/Т/С» выбрать режим измерения оптической плотности (А).

2. Нажатием кнопок «100», «010» и «001» установить необходимую длину волны.

3. Установить в фотометр кювету с холостым раствором и закрыть крышку.

4. Нажать кнопку «Blank». На индикаторе отобразится «Blank...», после чего должно появиться значение «0,000 А».

5. Достать кювету с раствором сравнения и установить в фотометр кювету с исследуемым раствором. На индикаторе отобразится значение оптической плотности раствора.

В случае, если на индикаторе отобразится сообщение «Error-1» (если при включении в фотометре была установлена кювета или была открыта крышка), следует выключить фотометр, устранить причину ошибки и включить фотометр снова.

Порядок работы на поляриметре Polax–2L

Подготовка к работе:

1. Подключить поляриметр к сети и включить при помощи тумблера, расположенного на задней стенке прибора.

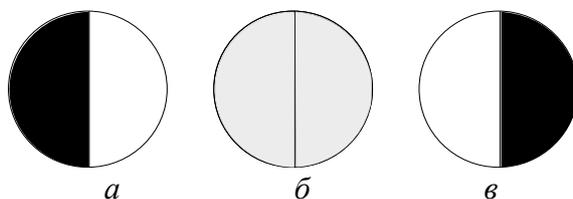
2. Заполнить поляриметрическую трубку дистиллированной водой, поместить ее в кюветное отделение на подставку и закрыть крышку.

Трубку следует заполнять полностью, если в ней останется небольшое количество пузырьков, их необходимо собрать в воздушную ловушку (утолщение на поляриметрической трубке).

3. Установить переключатель режима измерений «Deg. / °Z» на передней панели поляриметра в левое положение «Deg.». Для включения лампы одновременно нажать тумблеры «R+» и «Temp» или «L–» и «Temp».

В окуляре должна наблюдаться картина, изображенная на рисунке, б. Если правая окружность ярче левой (рисунок, а), нажимать кнопку «R+», пока яркость полуокружностей не выровняется; если левая полуокружность ярче правой (рисунок, в), яркости полуокружно-

стей выровнять при помощи кнопки «L-». Для ускорения настройки одновременно с кнопками «R+» или «L-» нажать и удерживать кнопку «Temp».



Поле зрения в окуляре поляриметра

Добившись установки поляриметра на полутень (одинаковая яркость правой и левой полуокружностей в окуляре), нажать кнопку «Zero set».

Выполнение измерений:

1. Заполнить поляриметрическую трубку исследуемым раствором, поместить ее в кюветное отделение и закрыть крышку.

2. Установить в окуляре полутень (рисунок, б). Если более яркой является правая окружность, нажать кнопку «R+», если наоборот – «L-».

3. Показания на дисплее в момент установки одинаковой яркости правой и левой полуокружностей соответствуют углу вращения плоскости поляризации света исследуемым раствором.

Для определения температуры кюветы нажать и удерживать кнопку «Temp», значение температуры отобразится на дисплее.

Порядок работы на кондуктометре Hanna EC 215

Подготовка к работе:

1. Включить прибор нажатием клавиши «ON/OFF», ручку «Temperature coefficient» установить в положение 2%/°C. Тщательно промыть датчик дистиллированной водой.

Значение удельной электрической проводимости дистиллированной воды не должно превышать $5 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$.

2. Погрузить датчик в стаканчик с калибровочным раствором KCl таким образом, чтобы отверстия на его боковой поверхности находились в растворе.

3. Ручкой «Calibration» установить значение электропроводности калибровочного раствора при 25°C (таблица).

Удельная электропроводность κ водных растворов KCl при 25°C

Концентрация раствора KCl, моль/л	Удельная электропроводность κ
0,01	1413 мкСм · см ⁻¹
0,1	12,88 мСм · см ⁻¹
1,0	11,18 См · м ⁻¹

Величина удельной электропроводности на цифровом табло кондуктометра отображается в мкСм/см (режимы «199,9 μ S» и «1999 μ S») или в мСм/см (режимы «19,99 mS», «199,9 mS»).

Все последующие измерения будут приведены к температуре 25°C с использованием коэффициента 2%/°C.

Выполнение измерений:

1. Тщательно промыть датчик дистиллированной водой.
2. Погрузить датчик в исследуемый раствор так, чтобы отверстия на его боковой поверхности находились в растворе.
3. Подобрать необходимый диапазон измерений, нажимая последовательно кнопки «199,9 μ S», «1999 μ S», «19,99 mS», «199,9 mS». Если на дисплее отображается «1» (зашкаливание), установить следующий диапазон.
4. Записать значение удельной электропроводности раствора.

После окончания измерений промыть датчик дистиллированной водой.

Порядок работы на иономере И-130М

Подготовка электродов. Перед началом работы следует подготовить необходимые электроды. Пластинки из исследуемых металлов зачистить наждачной бумагой и тщательно промыть дистиллированной водой. Платиновый электрод обезжирить спиртом (ацетоном) и тщательно промыть дистиллированной водой. Хлорсеребряный электрод промыть изнутри дистиллированной водой, сдвинув вниз резиновое кольцо или удалив заглушку, залить насыщенный раствор KCl и выдержать электрод в насыщенном растворе KCl 24 ч. В процессе измерений заливное отверстие должно быть открыто.

Подготовка к работе. Включить иономер с помощью кнопки «Сеть» и прогреть 30 мин. На задней панели отжать кнопку «1 с/0,1 с» для установления времени индикации показаний длительностью в 1 с, при необходимости нажать кнопку «Г» для гашения младшего разряда

на цифровом табло. Для измерения ЭДС переключатель рода работ установить в положение «V».

При необходимости перед измерением проверить нуль АЦП. Для этого нажать на задней панели кнопку «0 АЦП», установить «0,000» по цифровому табло шлицем переменного резистора «0 АЦП» и отжать кнопку «0 АЦП».

Выполнение измерений. Подготовить электроды, как описано выше, опустить их в соответствующие растворы и собрать гальванический элемент. Подключить катод гальванического элемента к клемме (+), а анод – к клемме (–) иономера (гнезда «Изм.» и «Всп.» на задней панели соответственно). После установления показаний снять отсчет по цифровому табло. Время установления показаний, как правило, не превышает 3 мин.

При перегрузке (напряжение на клеммах иономера больше 2 В) или при разрыве в цепи гальванического элемента в знаковом разряде цифрового табло происходит автоматическое индицирование знака «П».

Порядок работы на потенциометре

Подготовка к работе. Соблюдая полярность, подключить к клеммам «НЭ» потенциометра Р304 нормальный элемент Вестона, к клеммам «БП» – источник питания Б 5-78, а к клеммам «Г» – микроамперметр Ф195. Включить источник питания и ручками «Грубо» и «Точно» установить значение напряжения 2,4 В.

Подключить к сети микроамперметр Ф195 и нажать кнопку «Сеть» на его передней панели. Нажать кнопку «50–0–50» («Шкала»), при этом индикация показаний производится по нижней шкале. Ручку переключателя чувствительности микроамперметра перевести в положение «100 мА».

Осуществить настройку потенциометра с помощью нормального элемента Вестона (НЭ). Для этого при помощи ручки «ЭВ» на панели потенциометра выставить значение ЭДС НЭ, соответствующее температуре опыта. Температурная зависимость ЭДС НЭ описывается уравнением

$$E_{\text{НЭ}} = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 273).$$

Переключатель рода работ перевести в положение «НЭ» и с помощью ручек «Грубо» и «Тонко» путем кратковременного нажатия кнопок вначале «430 кΩ», а затем «0» произвести настройку потен-

циометра: добиться, чтобы микроамперметр не фиксировал ток в цепи (настройку производят при постепенном повышении чувствительности микроамперметра от «100 μA » до «1 μA »). После окончания настройки установить чувствительность микроамперметра на «100 μA ».

Выполнение измерений. Подготовить электроды к измерениям, как это описано на с. 75, собрать гальванический элемент и подключить его к клеммам «X» потенциометра (катод – к клемме (+), анод – к клемме (-)).

Переключатель рода работ перевести в положение « U_x » и, вращая переключатели для измерения ЭДС ГЭ последовательно слева направо и сверху вниз при кратковременном нажатии кнопок вначале «430 $\text{k}\Omega$ », а затем «0» добиться того, чтобы ток в цепи отсутствовал (постепенно повышая чувствительность микроамперметра от «100 μA » до «1 μA »). При необходимости нажать кнопку «Успокоение» для успокоения стрелки гальванометра.

По цифрам в окошках декадных реостатов определить ЭДС исследуемого ГЭ.

Если окажется, что ЭДС исследуемого ГЭ не удастся компенсировать при помощи потенциометра, значит, порядок подсоединения электродов исследуемого элемента следует изменить.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутько, Т. А. Физическая химия: метод. указания к лабораторным занятиям по теме «Термохимия» / Т. А. Бутько, А. И. Клындюк, Г. С. Петров. – Минск: БГТУ, 2003. – 24 с.
2. Методическое пособие к лабораторным и практическим занятиям по разделу «Химическое равновесие» курсов «Физическая химия» и «Физическая и коллоидная химия» / Л. А. Меерсон [и др.] – Минск: БТИ, 1985. – 42 с.
3. Клындюк, А. И. Физическая химия: метод. указания к лабораторным занятиям по теме «Электропроводность растворов электролитов» для студентов химико-технологических специальностей / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2007. – 44 с.
4. Дудчик, Г. П. Физическая химия / Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2008. – 148 с.
5. Клындюк, А. И. Физическая химия: учеб.-метод. пособие для практических и лабораторных занятий по разделу «Химическая кинетика» / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2012. – 122 с.
6. Клындюк, А. И. Физическая химия: учеб.-метод. пособие для практических и лабораторных занятий по разделам «Основы химической термодинамики», «Химическое равновесие», «Фазовое равновесие» / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2014. – 168 с.
7. Клындюк, А. И. Физическая химия. Тексты лекций для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения / А. И. Клындюк, Г. С. Петров. – Минск: БГТУ, 2006. – 175 с.
8. Клындюк, А. И. Физическая химия: учеб. пособие для студентов специальностей «МиАХПиПСМ», «АТПиП», «ЭТиЭМ» / А. И. Клындюк, Г. С. Петров. – Минск: БГТУ, 2010. – 273 с.
9. Физическая химия: учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей / А. И. Клындюк, Г. С. Петров, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2013. – 300 с.
10. Дудчик, Г. П. Физическая химия. Программа, метод. указания и контрольные задания по разделам «Основы химической термодинамики» и «Химическое равновесие» для студентов заочного факультета // Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2009. – 104 с.
11. Дудчик, Г. П. Физическая химия: программа, метод. указания и контрольные задания по разделу «Фазовое равновесие» для студен-

тов заочной формы обучения / Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2011. – 74 с.

12. Петров, Г. С. Физическая химия: программа, метод. указания и контрольные задания по разделам «Электрохимия», «Химическая кинетика» для студ. заочного ф-та / Г. С. Петров, Т. А. Бутько – Минск: БГТУ, 2007. – 60 с.

13. Введение в физическую химию: Ч. I / Г. С. Петров, В. В. Паньков, В. В. Карпович. – Минск: УП «Технопринт», 2003. – 168 с.

14. Болвако, А. К. Использование электронных таблиц для обработки экспериментальных данных в курсе физической химии [Электронный ресурс] / А. К. Болвако – Минск: БГТУ, 2014. – 50 с.

15. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – СПб: Специальная литература, 1999. – 230 с.

16. Стромберг, А. К. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко – М.: Высшая школа, 2001. – 527 с.

17. Голиков, Г. А. Руководство по физической химии. – М.: Высшая школа, 1988. – 382 с.

18. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – М.: Альянс, 2008. – 526 с.

19. Физическая химия: сборник вопросов и задач / Н. И. Савиткин [и др.]. – Ростов-н/Д.: Феникс, 2014. – 319 с.

20. Практические работы по физической химии / Ю. П. Акулова [и др.]. – СПб.: Профессия, 2002. – 382 с.

21. Практикум по физической химии / М. И. Гельфман [и др.]. – СПб.: Лань, 2004. – 254 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА	5
ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ.....	7
1. ТЕРМОХИМИЯ.....	13
Лабораторная работа № 1. Определение теплового эффекта процесса растворения соли.....	16
2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	21
Лабораторная работа № 2.1. Определение концентрационной константы равновесия реакции диссоциации двухцветного индикатора метилового оранжевого.....	23
Лабораторная работа № 2.2. Определение концентрационной константы равновесия реакции между салициловой кислотой и хлоридом железа (III).....	25
3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ... ..	30
Лабораторная работа № 3.1. Определение электропроводно- сти растворов сильных электролитов.....	31
Лабораторная работа № 3.2. Определение электропроводно- сти растворов слабых электролитов.....	33
Лабораторная работа № 3.3. Определение температурного ко- эффициента электропроводности раствора электролита.....	37
4. РАВНОВЕСНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ	41
Лабораторная работа № 4.1. Определение электродных по- тенциалов.....	46
Лабораторная работа № 4.2. Измерение ЭДС гальванического элемента и определение термодинамических характеристик реак- ции, протекающей в элементе.....	51
Лабораторная работа № 4.3. Определение pH растворов мето- дом измерения ЭДС.....	54
Лабораторная работа № 4.4. Определение температурного ко- эффициента ЭДС гальванического элемента.....	57
5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.....	60
Лабораторная работа № 5.1. Определение константы скоро- сти химической реакции.....	62
Лабораторная работа № 5.2. Кинетическое исследование про- цесса инверсии сахарозы.....	66
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	73
ЛИТЕРАТУРА.....	77
	82

Учебное издание

Болвако Александр Константинович

Великанова Ирина Алексеевна

Затюпо Анна Анатольевна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

ДЛЯ СТУДЕНТОВ ЗАОЧНОЙ ФОРМЫ ОБУЧЕНИЯ

Учебно-методическое пособие

Редактор *Ю. Д. Нежикова*

Компьютерная верстка

Корректор *Ю. Д. Нежикова*

Подписано в печать Формат 60×84¹/₁₆.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 6,2. Уч.-изд. л. 6,2.

Тираж 150 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,

распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.