

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова
Кафедра общей и физической химии

Физическая химия

*Методические указания
к лабораторному практикуму*

*Рекомендовано
Научно-методическим советом университета для студентов,
обучающихся по специальностям Биология, Экология,
Прикладная информатика в химии,
Экология и природопользование и Химия*

Ярославль 2010

УДК 544
ББК Г5я73
Ф 50

*Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2009/10 года*

Рецензент
кафедра общей и физической химии
Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова

Составители:
А. М. Гробов, В. Н. Казин, Е. М. Плисс,
А. В. Сирик, И. В. Тихонов

Ф 50 **Физическая химия:** метод. указания к лабораторному практику-
му / Сост.: А. М. Гробов, В. Н. Казин, Е. М. Плисс, А. В. Сирик,
И. В. Тихонов; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. – Ярославль:
ЯрГУ, 2010. – 104 с.

Данные методические указания используются при проведении лабораторных работ по важнейшим разделам физической химии: термохимия, фазовые равновесия, электропроводность растворов электролитов, электродвижущие силы, химическая кинетика. Представлены теоретические основы, описание и методика проведения лабораторных работ, а также контрольные вопросы. Отдельный раздел посвящен описанию и приемам работы с учебно-лабораторным комплексом «Химия».

Предназначены для студентов факультета биологии и экологии, обучающихся по специальностям 080101 «Прикладная информатика в химии», 020100.62 «Химия», 020201 «Биология», 020801 «Экология» и 020800 «Экология и природопользование».

УДК 544
ББК Г5я73

© Ярославский
государственный университет
им. П. Г. Демидова, 2010

Учебно-лабораторный комплекс «Химия»

Большинство лабораторных работ по курсу физической химии из представленных в данных методических указаниях выполняются с применением учебно-лабораторного комплекса «Химия» (далее сокращенно будет называться УЛК). Перед выполнением лабораторных работ следует ознакомиться с устройством УЛК и основными принципами работы с ним.

Устройство УЛК

УЛК состоит из центрального контроллера, к которому могут подключаться три вида модулей. Внешний вид центрального контроллера представлен на рис. 1. Дисплей и клавиатура позволяют автономно управлять контроллером, однако в настоящем практикуме будет применяться управление УЛК при помощи компьютера. На задней панели контроллера расположены разъемы для подключения кабелей связи с модулями и компьютером. Кнопка включения питания расположена на левой боковой стороне контроллера. Контроллер обладает энергонезависимой памятью, в которой хранятся результаты последних измерений. Перед выполнением новой лабораторной работы рекомендуется очистить память контроллера. Для этого с использованием встроенной клавиатуры в меню «1. Выбор установки» необходимо выбрать пункт «6. Сброс настроек, каналов и памяти» (компьютерная программа управления УЛК при этом не должна быть запущена).



Рис. 1. УЛК «Химия», центральный контроллер

Модуль «Термический анализ» (рис. 2) используется для выполнения одноименной лабораторной работы. В состав модуля входят 11 ампул, содержащих смеси фенола и нафталина. Модуль имеет три группы гнезд для размещения ампул. Первая группа, предназначенная для нагревания ампул, имеет четыре гнезда (два из которых снабжены термодатчиками для фиксирования температуры в ходе нагревания) и снабжена нагревательным элементом. Вторая группа, расположенная посередине, имеет семь гнезд и предназначена для хранения ампул, не задействованных в текущем опыте. Третья группа – измерительный блок – имеет четыре гнезда, предназначенных для охлаждения предварительно нагретых ампул с фиксированием температуры в каждой ампуле в ходе охлаждения. Блок снабжен вентилятором для обдува ампул воздухом.



Рис. 2. УЛК «Химия», модуль «Термический анализ»

Модуль «Электрохимия» (рис. 3а) представляет собой пластмассовый корпус с цилиндрическими гнездами для химических стаканов, контактной площадкой для подключения электродов и датчиков и двумя подвижными держателями электродов с отверстиями. В корпусе модуля под гнездами для химических стаканов расположены приводы электромагнитных мешалок. Маркировка разъемов контактной площадки для подключения электродов и датчиков представлена на рис. 3б. Разъемы 1–3 предназначены для подключения термодатчиков к соответствующим измерительным каналам контроллера. Разъемы 4 и 5 предназначены для подключения одного из электродов при измерении ЭДС и соответствуют четвертому и пятому измерительным каналам кон-

троллера. Крайний правый разъем (общий контакт) предназначен для подключения второго электрода при измерении ЭДС (как правило, электрода сравнения). Разъемы «I, R» предназначены для подключения кондуктометрического датчика к шестому измерительному каналу контроллера.

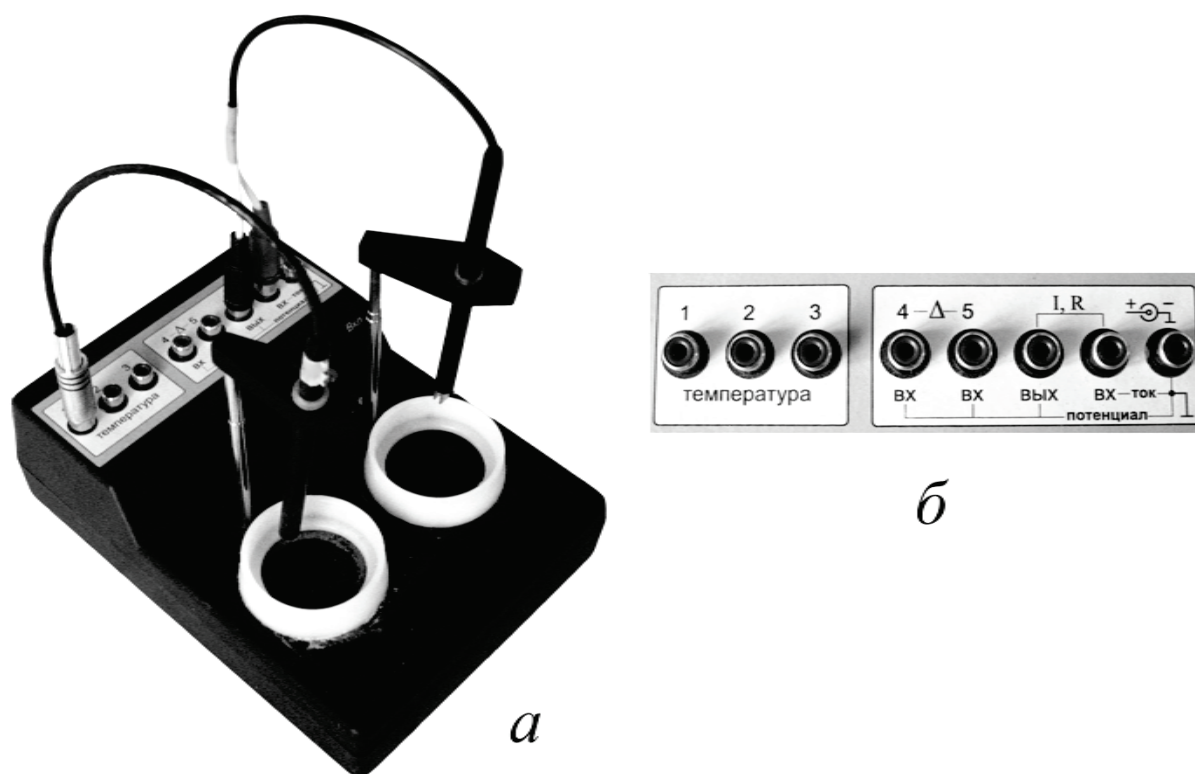


Рис. 3. УЛК «Химия», модуль «Электрохимия»
а – внешний вид; б – маркировка разъемов

Модуль «Термостат» (рис. 4а) представляет собой пластмассовый корпус с теплоизолированным цилиндрическим кожухом, крышкой с отверстиями для установки датчиков и контактной площадкой для подключения электродов и датчиков. В корпусе модуля расположен привод электромагнитной мешалки. Модуль может работать в адиабатическом и изотермическом режимах. В адиабатическом режиме в результате выделения или поглощения теплоты в ходе процесса происходит изменение температуры системы, т. е. модуль используется как калориметр. Для уменьшения теплопотерь между стеклянным стаканом и корпусом кожуха вставляется теплоизолирующий вкладыш. Для работы в изотермическом режиме внутрь кожуха наливается дистиллированная вода, вставляется стеклянный стакан с исследуемым рас-

твором и задается требуемое значение температуры. Нагрев воды происходит при помощи встроенной в кожух электрической спирали. Маркировка разъемов контактной площадки для подключения электродов и датчиков представлена на рис. 4б. Разъемы 1–2 предназначены для подключения термодатчиков к соответствующим измерительным каналам контроллера. Разъем 3 предназначен для подключения одного из электродов при измерении ЭДС и соответствует третьему измерительному каналу контроллера. Крайний правый разъем (общий контакт) предназначен для подключения второго электрода при измерении ЭДС (как правило, электрода сравнения). Разъемы «I, R» предназначены для подключения кондуктометрического датчика к шестому измерительному каналу контроллера.

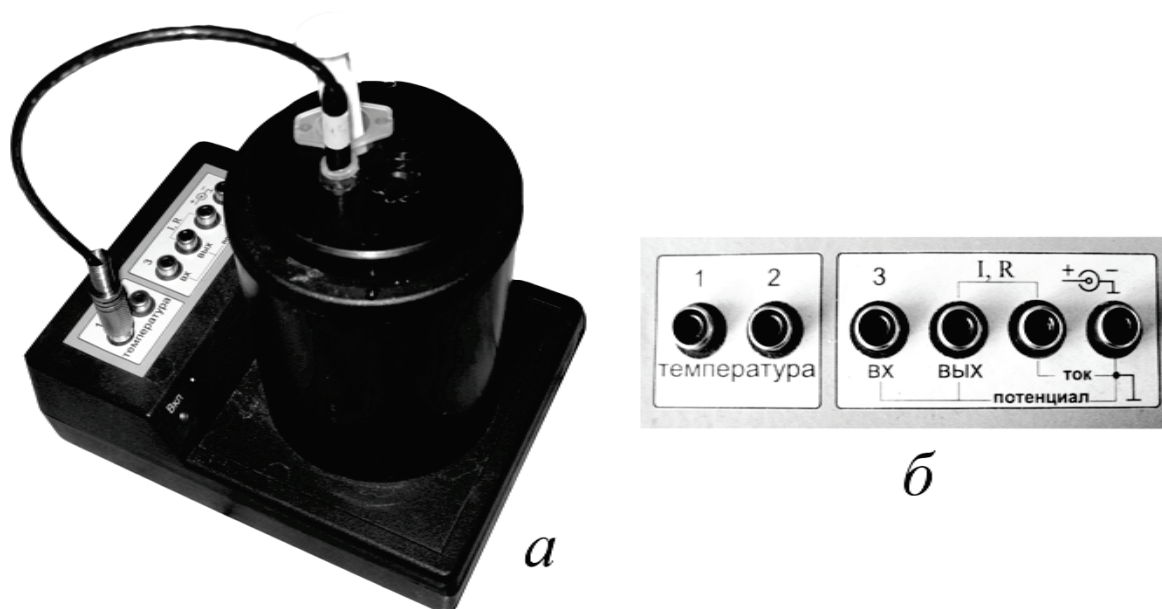


Рис. 4. УЛК «Химия», модуль «Термостат»
а – внешний вид; б – маркировка разъемов

Управление УЛК при помощи компьютера

При запуске программы управления УЛК при включенном контроллере появляется окно, содержащее надпись «Контроллер активен» и название подключенного модуля. Для продолжения

работы следует нажать кнопку «Вход»¹. Если в окне присутствует надпись «Контроллер не активен», необходимо нажать кнопку «Выход», проверить питание контроллера и его подключение к компьютеру и запустить программу заново. Для открытия ранее сохраненной работы до нажатия кнопки «Вход» необходимо выбрать вариант «Загрузить работу». Появляется главное окно программы, которое имеет несколько вкладок.

Вкладка «Банки данных» позволяет просмотреть данные, хранящиеся в памяти контроллера. Во время выполнения лабораторных работ эта вкладка не используется.

Вкладка «Управление» (рис. 5) служит для включения датчиков и исполнительных устройств, задания параметров измерения и запуска процесса измерения.

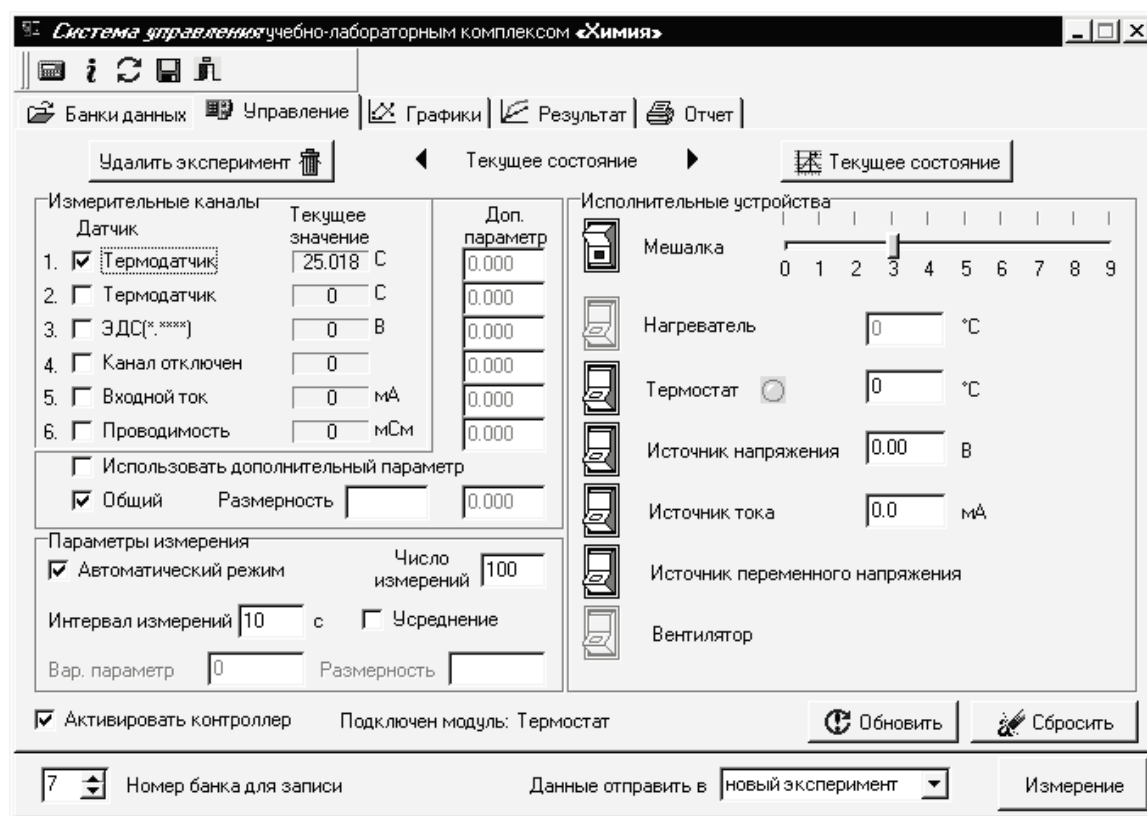


Рис. 5. Программа управления УЛК, вкладка «Управление»

¹ Здесь и далее подобным шрифтом будут выделяться названия элементов управления (кнопок, полей ввода, переключателей и т. п.) в окне программы управления УЛК.

Группа элементов **«Измерительные каналы»** позволяет активировать необходимые датчики и наблюдать текущее значение измеряемых величин. Названия и тип измерительных каналов зависят от вида подключенного модуля.

Группа элементов **«Дополнительные параметры»** позволяет вручную задавать произвольное численное значение, которое в дальнейшем отображается на графике и может использоваться для построения суммарного графика. Дополнительные параметры позволяют отличить друг от друга однотипные эксперименты с разными начальными условиями. При включении флажка **«Общий»** используется одно значение дополнительного параметра для всех измерительных каналов, в противном случае требуется задать свой параметр для каждого канала.

Группа элементов **«Параметры измерения»** позволяет выбрать режим измерения и задать его параметры. При включенном флажке **«Автоматический режим»** производится определенное количество измерений (задается в поле **«Число измерений»**, максимальное значение – 100) через равные промежутки времени (задается в секундах поле **«Интервал измерений»**), флажок **«Усреднение»** при этом должен быть выключен. Автоматический режим удобен в тех случаях, когда требуется исследовать изменение определенной величины во времени. При выключенном флажке **«Автоматический режим»** измерение будет проводиться в ручном режиме – одно измерение через промежуток времени, указанный в поле **«Интервал измерений»**. Перед каждым измерением в ручном режиме следует ввести **«Варьируемый параметр»** и его **«Размерность»**. Варьируемый параметр, как правило, соответствует условиям проведения отдельных измерений (концентрация раствора, объем добавленного титранта и др.). В дальнейшем варьируемый параметр используется для построения графика (зависимость определенного свойства от концентрации раствора, кривая титрования и др.). Для повышения точности измерений в ручном режиме следует включить флажок **«Усреднение»**.

Группа элементов **«Исполнительные устройства»** позволяет активировать необходимые устройства в модулях и задавать их параметры. Включение и выключение устройств происходит

щелчком мыши на кнопке рядом с названием устройства. «Мешалка» (в модулях «Термостат» и «Электрохимия») позволяет включить встроенную магнитную мешалку и задать интенсивность перемешивания. «Нагреватель» (в модуле «Термический анализ») позволяет включить нагревательный элемент и задать его температуру. «Термостат» (в модуле «Термостат») позволяет задать поддержание постоянной температуры внутри кожуха. «Источник переменного напряжения» (в модулях «Термостат» и «Электрохимия») необходим для кондуктометрических измерений. «Вентилятор» (в модуле «Термический анализ») позволяет включить обдув ампул для более интенсивного их охлаждения.

В нижней части окна расположено поле выбора «Данные отправить в». При измерении в автоматическом режиме следует выбирать пункт «новый эксперимент», а при измерении в ручном режиме, когда требуется получить зависимость измеряемой величины от варьируемого параметра, необходимо отправлять данные в один и тот же эксперимент, перед каждым измерением выбирая пункт, например, «1-й эксперимент».

При нажатии кнопки «Измерение» в правом нижнем углу окна запускается процесс измерения показаний выбранных датчиков, при этом появляется окно «Обмен данных с контроллером». В автоматическом режиме на графике можно наблюдать изменение измеряемой величины во времени. Если было активировано несколько измерительных каналов, переключаться между соответствующими графиками можно в левой части окна. В верхней части окна содержится информация о параметрах измерения, в том числе об оставшемся времени до конца измерения. Процесс измерения в автоматическом режиме можно прервать в любой момент нажатием кнопки «Стоп». После окончания процесса измерения необходимо нажать кнопку «Текущее состояние» в правом верхнем углу окна.

Вкладка «Графики» (рис. 6) используется для построения графических зависимостей измеренных в экспериментах значений. Для работы с графиками используются кнопки панели инструментов, расположенные в верхней части окна. Добавление нового графика производится нажатием кнопки 9. В появившемся окне в полях «На X» и «На Y» необходимо выбрать величины,

откладываемые на осях, а также указать «Номер эксперимента». Как правило, по оси X откладывают время или варьируемый параметр, а по оси Y – один из каналов измерения. Удалить ошибочно построенный график можно, нажав кнопку 10. При наличии нескольких графиков переключаться между ними можно при помощи стрелок 11 и 12. Кнопка 4 включает / отключает рисование соединительных линий между отдельными точками. Кнопки 1–3 позволяют изменять масштаб графика: кнопка 1 увеличивает масштаб, кнопка 2 – уменьшает, а кнопка 3 позволяет вернуть масштаб к исходному.

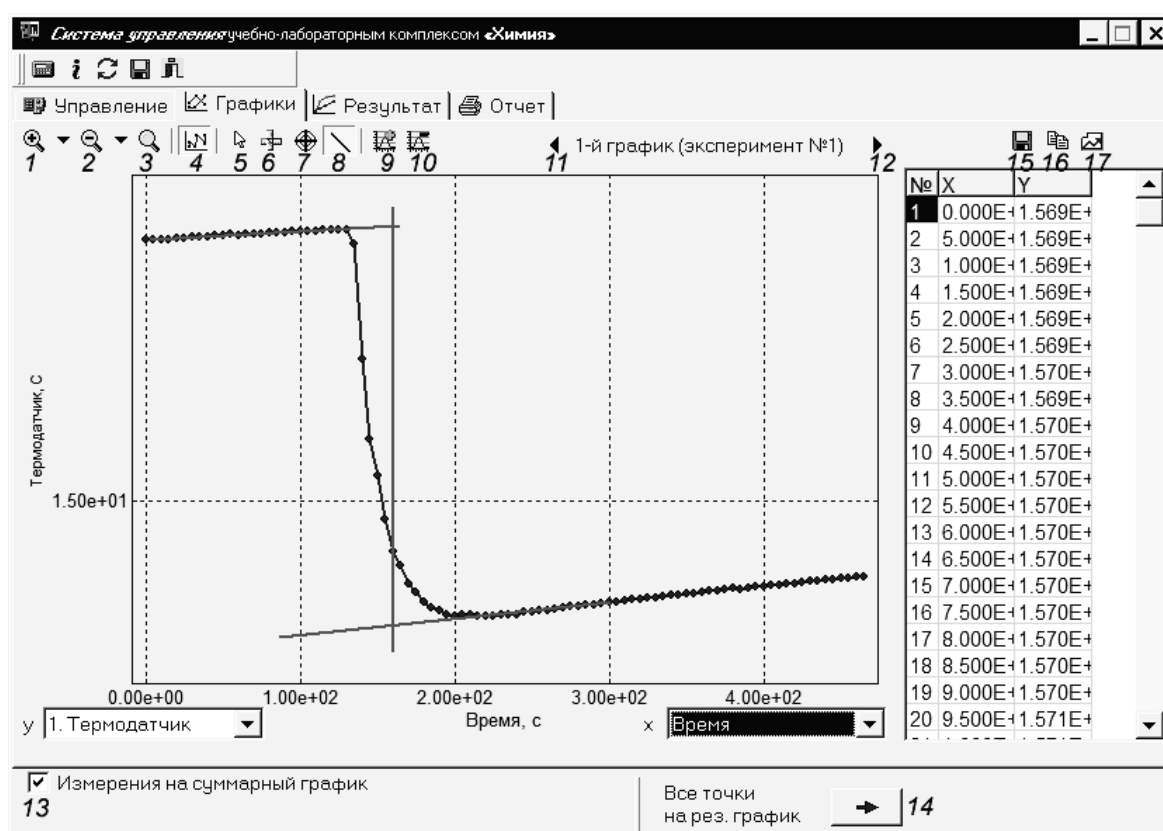


Рис. 6. Программа управления УЛК, вкладка «Графики»

Кнопки 5–8 используются для задействования инструментов для работы с графиками. Инструмент «Стрелка» (кнопка 5) позволяет увеличивать произвольный участок графика. Для этого необходимо поставить курсор мыши на левый верхний угол увеличиваемого фрагмента и с прижатой левой кнопкой мыши протянуть рамку выделения до правого нижнего угла фрагмента. Вернуться к исходному масштабу можно нажатием кнопки 3, ли-

бо протянуть стрелку с нажатой кнопкой мыши справа налево или снизу вверх. Инструмент «Линия» (кнопка 8) позволяет вручную проводить прямые линии на графиках. Для этого необходимо щелкнуть левой кнопкой мыши в начальной точке линии, переместить курсор мыши (левая кнопка при этом не прижата) и второй раз щелкнуть левой кнопкой мыши в конечной точке. Удалить неправильно проведенную линию можно щелчком правой кнопки мыши на ней. Инструмент «Линейка» (кнопка 6) позволяет измерять расстояния по осям X и Y между точками на графиках. Результат измерения при включенном флажке 13 будет выведен на суммарный график (см. далее), а при выключенном – непосредственно показан в нижней области окна в полях «Результат dX » и « dY » (вывод результата осуществляется в экспоненциальной форме). Для измерения необходимо щелкнуть левой кнопкой мыши в начальной точке, переместить курсор мыши (левая кнопка при этом не прижата) и второй раз щелкнуть левой кнопкой мыши в конечной точке измерения. Удалить рамку измерения можно щелчком правой кнопки мыши на ней. Инструмент «Прицел» (кнопка 7) позволяет выделять определенные точки на графиках. При включенном флажке 13 выделенные точки будут переданы на суммарный график, а при выключенном абсцисса и ордината выделенной точки будут показаны в нижней области окна в полях «Результат X » и « Y ». Для выделения точки на графике необходимо щелкнуть левой кнопкой мыши, а для удаления выделенной точки – правой кнопки мыши.

В правой части окна находится таблица, содержащая абсциссы и ординаты всех точек графика. Удалить выпадающие точки на графике можно щелчком мыши по соответствующей ячейке таблицы. Повторный щелчок вернет точку на график.

Кнопка 14 «Все точки на рез. график» позволяет передать все точки на результирующий график (см. далее). Кнопки 15–17 позволяют сохранять табличные и графические данные. При нажатии кнопки 15 табличные данные сохраняются в текстовый файл, а при нажатии кнопки 16 – копируются в буфер обмена. Эти табличные данные далее могут обрабатываться средствами других программ (Excel, Mathcad и пр.). При нажатии кнопки 17 в буфер обмена копируется текущий график, который далее мо-

жет быть вставлен в документ Word и распечатан в составе отчета по лабораторной работе.

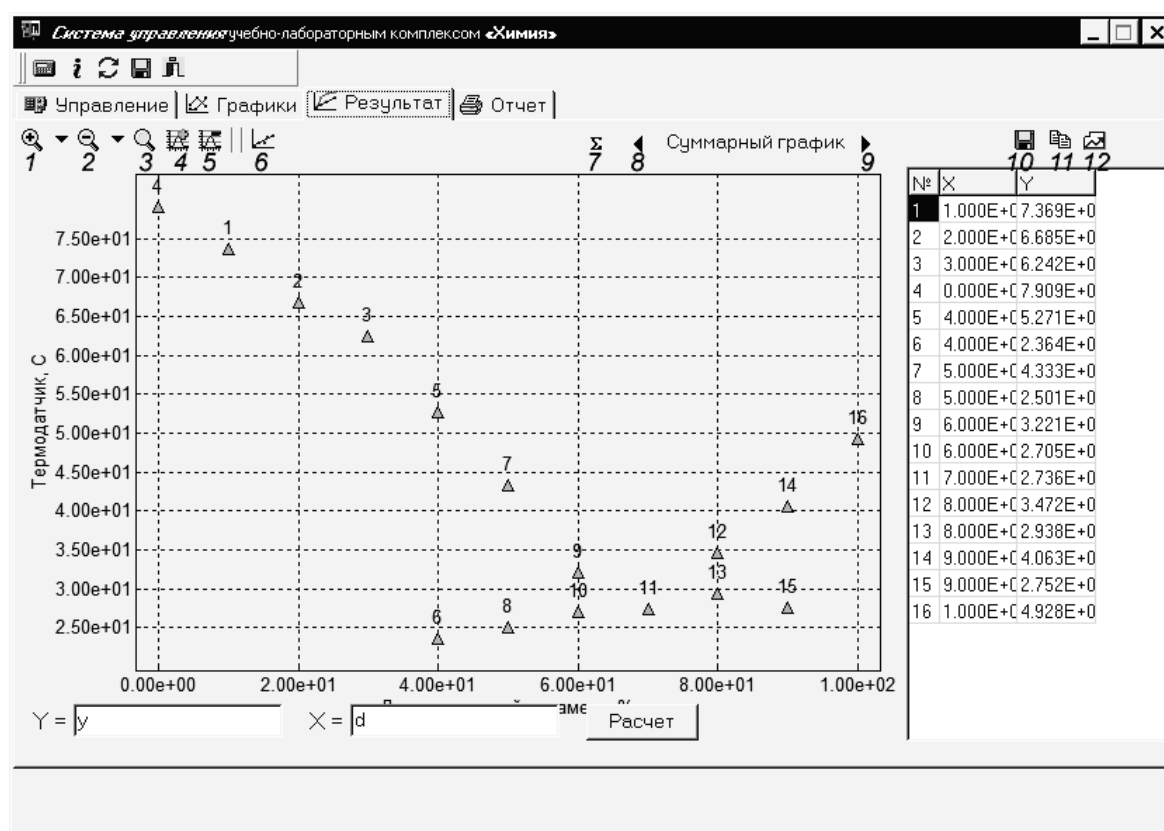


Рис. 7. Программа управления УЛК, вкладка «Результат»

Вкладка «Результат» (рис. 7) используется для обработки первичных графических зависимостей, построение которых производится на вкладке «Графики». В программе возможно построение двух типов графиков: результирующий и суммарный. Результирующий график получается в результате обработки первичного графика. Для построения результирующего графика необходимо на вкладке «Графики» нажать кнопку «Все точки на рез. график» либо добавить новый результирующий график нажатием кнопки 4 на вкладке «Результат». Преобразование координат результирующего графика выполняется введением в поля «Y =» и «X =» в нижней части окна соответствующих выражений. Например, чтобы первичный график зависимости $y = f(x)$ превратить в результирующий график $\ln y = f(1/x)$, необходимо ввести значения: «Y = $\ln(y)$ » и «X = $1/x$ », а затем нажать кнопку «Расчет». Если при этом появляется окно с надписью о невоз-

возможности вычисления выражения, значит, при вычислении возникает ошибка (деление на ноль, отрицательное число под знаком логарифма и др.). Результирующие графики часто используются для спрямления экспериментальных зависимостей. Провести прямую линию между точками результирующего графика можно с помощью кнопки 6 «Прямая линия по МНК». В появляющемся окне необходимо выбрать диапазон точек для спрямления или оставить вариант «Использовать все» и нажать кнопку «Расчет», после чего в нижней части окна появятся коэффициенты уравнения прямой вида $y = a + bx$.

Суммарный график получается в результате выделения точек графика с использованием инструмента «Прицел» или измерений с использованием инструмента «Линейка» при включенном флажке «Измерения на суммарный график». Суммарный график представляет собой совокупность выделенных на первичных графиках точек. В отличие от результирующих графиков, суммарный график в каждой работе может быть только один. Перейти к суммарному графику можно нажатием кнопки 7. Преобразование координат суммарного графика выполняется так же, как и результирующего. Если в качестве абсциссы на суммарном графике требуется использовать дополнительный параметр, необходимо ввести значение « $X = d$ ».

Для работы с результирующими и суммарным графиками используются уже знакомые инструменты: масштабирование (кнопки 1–3), удаление (кнопка 5), переход между графиками (кнопки 8 и 9), сохранение и копирование (кнопки 10–12).

Вкладка «Отчет» позволяет распечатывать построенные графики. Однако предпочтительнее копировать графики непосредственно в программу Word в отчет по лабораторной работе.

Раздел 1. Термохимия

Теоретическая часть

Термохимия – это раздел химической термодинамики, в котором изучаются тепловые явления, сопровождающие различные физико-химические процессы (химические реакции, фазовые переходы и др.). При химических превращениях происходит изменение внутренней энергии системы, обусловленное тем, что внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии исходных веществ. Изменение внутренней энергии в различных процессах происходит путем поглощения или выделения теплоты и совершения работы. *Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты (кДж), которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда единственным видом работы является работа расширения, а температуры исходных веществ и продуктов реакции одинаковы.*

В основе термохимии лежит закон Гесса: *тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы.* Этот закон следует непосредственно из первого начала термодинамики.

При постоянном объеме и отсутствии всех видов немеханических работ тепловой эффект процесса равен изменению внутренней энергии:

$$\Delta Q_V = \Delta U. \quad (1.1)$$

При постоянном давлении и отсутствии всех видов немеханических работ тепловой эффект процесса равен изменению энтальпии:

$$\Delta Q_P = \Delta H. \quad (1.2)$$

Для химических реакций, протекающих с участием газообразных веществ ΔH и ΔU связаны соотношением

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (1.3)$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания реакции. Если реагенты представляют собой жидкие или твердые продукты, то различием между ΔH и ΔU можно пренебречь.

За стандартный тепловой эффект принимают величину теплового эффекта при стандартном давлении $P^0 = 101325$ Па (760 мм рт. ст = 1 атм). Закон Гесса позволяет находить тепловые эффекты любых реакций из теплот образования и теплот сгорания, значения которых для стандартных условий приведены в справочной литературе.

Теплотой образования называется тепловой эффект образования одного моля соединения из простых веществ. При этом теплота образования простых веществ (N_2 , H_2 , O_2 и др.) принимается равной нулю. Простые вещества рассматриваются в том агрегатном состоянии и той модификации, в какой они устойчивы при стандартных условиях. При расчетах тепловых эффектов по теплотам образования пользуются следствием из закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ.*

$$\Delta H_r = \sum_{i(\text{прод})} \nu_i \Delta H_i^f - \sum_{i(\text{исх})} \nu_i \Delta H_i^f \quad (1.4)$$

где ΔH_r – тепловой эффект реакции; ΔH_i^f – теплоты образования веществ, ν_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции окисления кислородом одного моля химического соединения с образованием высших оксидов, входящих в это соединение элементов или соединений этих оксидов. Теплоты сгорания, найденные из опыта и пересчитанные к стандартным условиям, приведены в справочниках. *Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции:*

$$\Delta H_r = \sum_{i(\text{исх})} \nu_i \Delta H_i^c - \sum_{i(\text{прод})} \nu_i \Delta H_i^c, \quad (1.5)$$

где ΔH_i^c – теплоты сгорания веществ.

С термохимическими уравнениями, если тепловые эффекты приведены при одних и тех же условиях, можно производить те же алгебраические действия, что и с обычными алгебраическими уравнениями. Этот прием полезен в тех случаях, когда соответствующий процесс не удастся провести экспериментально, но имеются данные для всех реакций кроме одной. Это свойство термодинамических уравнений также непосредственно вытекает из закона Гесса.

Теплота является объектом изучения в калориметрии. Термохимические данные получают путем калориметрических измерений. *Калориметром* называется прибор, служащий для измерения тепловых эффектов различных физико-химических процессов, а также для определения теплоемкостей.

Важнейшими частями калориметра (рис. 8) являются: калориметрический сосуд, емкость с калориметрической жидкостью (часто в качестве калориметрической жидкости используется вода), в которой растворяется исследуемое вещество и защитная оболочка, уменьшающая тепловое взаимодействие калориметра с окружающей средой. В корпус калориметра 1 устанавливают сосуд с калориметрической жидкостью 3. Для уменьшения теплопотерь используют теплоизолирующий вкладыш 4. В крышке калориметра 2 имеются отверстия, в которые вставляют пробирку с исследуемым веществом 5 и датчик температуры 6. Перемешивание раствора осуществляется при помощи магнитной мешалки 7.

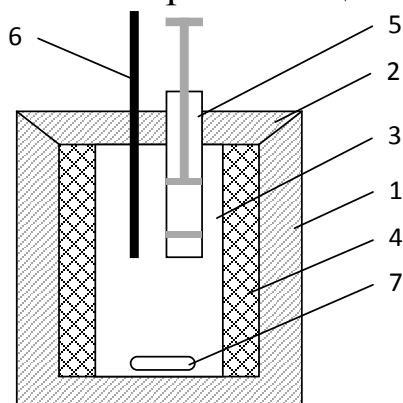


Рис. 8. Устройство калориметра

Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется тепло процесса, называется калориметрической системой. Поглощение или выделение тепла в ходе изучаемого процесса приводит к изменению температуры. По изменению температуры рассчитывают тепловые эффекты различных процессов или теплоемкости. При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению, поэтому расчет теплоты растворения проводят на основе уравнения теплового баланса

$$-\Delta H = \Delta T \sum m_i c_i, \quad (1.6)$$

где m_i и c_i – масса и теплоемкость составных частей калориметра,

$$\Delta H = - \left[(m_1 + m_2) + \sum_{i=3}^n m_i c_i \right] \Delta T, \quad (1.7)$$

где m_1 и m_2 – массы калориметрической жидкости и вводимого вещества соответственно, г; c – теплоемкость образующегося раствора, Дж/(г·К).

Теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей, кислот и щелочей в воде практически одинаковы, поэтому теплоемкость раствора с достаточной точностью можно принять равной теплоемкости воды (4,18 Дж/(г·К)). Точно определить теплоемкость составных частей калориметра не представляется возможным. Поэтому $\sum_{i=3}^n m_i c_i$ обозначают символом K , называемым постоянной калориметра, и определяют его значение по изменению температуры при растворении определенного количества соли с известной теплотой растворения. Постоянная калориметра K – количество тепла, которое необходимо подвести к калориметрической системе, за исключением раствора, чтобы поднять его температуру на 1°C.

Уравнение теплового баланса запишется тогда:

$$\Delta H = - \left[(m_1 + m_2) + K \right] \Delta T. \quad (1.8)$$

Отсюда

$$K = -c \frac{\Delta H}{\Delta T} - (m_1 + m_2) \quad , \quad (1.9)$$

$$\Delta H = \Delta H_m \cdot n_2, \quad (1.10)$$

где ΔH_m – интегральная теплота растворения соли, Дж/моль, n_2 – количество вещества растворяемой соли.

В качестве соли с известной теплотой растворения можно использовать KCl или NH_4Cl . Так как при растворении неорганических солей, в случае образования разбавленного раствора, теплоемкость практически не изменяется, то теплота растворения будет мало зависеть от температуры. Теплота растворения соли зависит от концентрации образующегося раствора. Поэтому необходимо рассчитать концентрацию раствора, образующегося при растворении соли с известной теплотой растворения, и в соответствии с этим интерполяцией определить теплоту растворения этой соли для данной концентрации, а затем рассчитать постоянную калориметра. Теплоты растворения KCl для различных молярных концентраций раствора приведены ниже.

m , моль/кг	0,01	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	2,0
ΔH_m , кДж/моль	17,39	17,51	17,55	17,57	17,55	17,50	17,43	17,28	16,72

Зная постоянную калориметра, можно рассчитать тепловой эффект изучаемого процесса. Для этого определяют изменение температуры при проведении процесса в калориметре и рассчитывают ΔH по формуле (1.8).

Общим и обязательным для всех работ в практикуме по термохимии является определение изменения температуры в ходе калориметрического опыта. В ходе калориметрических измерений, проводимых в изотермическом калориметре, происходит теплообмен с окружающей средой, следствием чего являются тепловые потери в окружающую среду. Поэтому разница между температурами начала и конца изучаемого процесса обычно отличается от изменения температуры процесса, определяемого в условиях, исключающих тепловые потери. При определении действительного изменения температуры фиксируют температуру калориметрической жидкости в стакане, помещенном в подго-

товленный для работы калориметр, до тех пор, пока изменение температуры не станет одинаковым и незначительным или изменение температуры не будет наблюдаться (не менее 2–3 минут). Затем начинают термохимический опыт (например, растворение соли), не прерывая записи температуры. Это так называемый главный период. По окончании главного периода, когда изменение температуры снова станет равномерным, продолжают записывать температуру еще 2–3 минуты, после чего опыт считают законченным. Перемешивание жидкости мешалкой облегчает быстрое достижение теплового равновесия в калориметре.

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура – время. Получающийся график представлен на рис. 9.

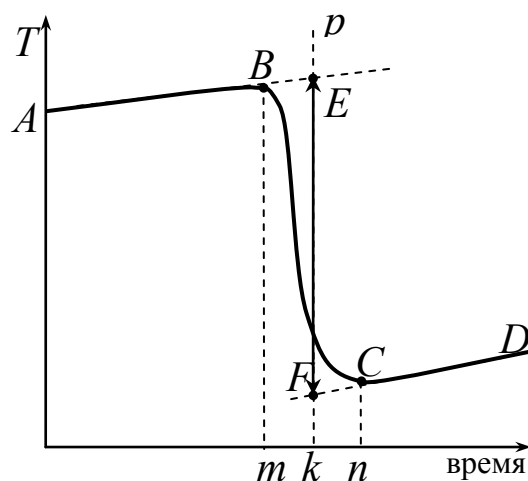


Рис. 9. График для определения действительного изменения температуры

Время, относящееся к участку AB , называется «начальным периодом», BC – «главным периодом», CD – «конечным периодом». Чтобы определить действительное изменение температуры ΔT , проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов AB и CD . За начало главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода – точку, которая первой ложится на прямую CD . Точки B и C проецируют на ось абсцисс, находят середину отрезка mn и проводят перпендикуляр kp . Экстраполируют линейные участки AB и CD до пересечения с верти-

калью в точках E и F . Отрезок EF соответствует изменению температуры ΔT в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен. Если температура в ходе опыта повышается, ΔT считают положительным и наоборот.

Крутизна линии BC зависит от характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой $ABCD$ можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки при проведении следующих опытов. Точность определения изменения температуры за счет теплового процесса является основным фактором, определяющим точность конечного результата.

Работа 1. Определение интегральной теплоты растворения соли и теплоты образования кристаллогидрата

Цель работы

Определение теплоты гидратообразования сульфата меди – теплоты, выделяющейся при присоединении к безводной соли кристаллизационной воды.

Оборудование и реактивы

1. УЛК «Химия» (центральный контроллер, модуль «Термостат», термодатчик, стакан на 100 см³, теплоизолирующий вкладыш, пробирка для введения соли);
2. Навески солей: KCl (2 г), CuSO₄·5H₂O (2,5 г), CuSO₄ (1,6 г).

Методическое обоснование работы

При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению. Поэтому взаимодействие растворителя с растворяемым веществом при $P = \text{const}$ сопровождается изменением энтальпии

$$\Delta H = H - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0), \quad (1.11)$$

где H – полная энтальпия образовавшегося раствора; H_1^0 и H_2^0 – энтальпии одного моля растворителя и растворяемого вещества в

чистом состоянии; n_1 и n_2 — числа молей растворителя и растворенного вещества в растворе.

Полное изменение энтальпии при растворении n_2 молей вещества в n_1 молях растворителя, отнесенное к одному молю растворенного вещества, называется интегральной теплотой растворения и обозначается ΔH_m

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{n_2} = \frac{H - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0)}{n_2}. \quad (1.12)$$

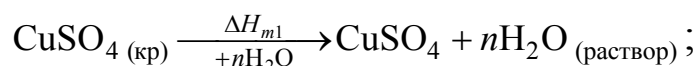
Интегральная теплота растворения зависит от температуры и концентрации. Поэтому при указании значения интегральной теплоты растворения должны также указываться температура и концентрация образующегося при растворении раствора.

Для твердых тел интегральная теплота растворения складывается из тепловых эффектов разрушения кристаллической решетки, сольватации и смешения. В связи с тем, что на разрушение кристаллической решетки теплота затрачивается, а процесс сольватации сопровождается выделением теплоты, знак теплоты растворения может оказаться как положительным, так и отрицательным, в зависимости от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине. Величина теплоты смешения значительно меньше теплоты разрушения решетки и теплоты сольватации.

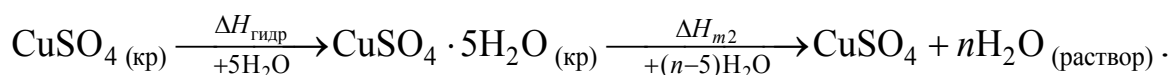
Большой интерес представляет первая теплота растворения — теплота, выделяющаяся или поглощающаяся при растворении одного моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Первая теплота растворения определяется расчетным методом. Интегральные теплоты растворения находятся экспериментально.

Непосредственно осуществить экспериментальное определение теплоты гидратообразования проблематично ввиду медленного протекания процесса. Однако эту величину можно определить по закону Гесса, измерив экспериментально интегральные теплоты растворения кристаллогидрата и безводной соли с образованием раствора одной и той же концентрации. Получить раствор 1 моль сульфата меди в n моль воды можно двумя способами:

1) растворением безводной соли в n моль воды:



2) превращением безводной соли в кристаллогидрат с последующим его растворением в $(n - 5)$ моль воды:



Согласно закону Гесса $\Delta H_{m1} = \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_{m2}$ и

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{m1} - \Delta H_{m2}. \quad (1.13)$$

Измерив экспериментально интегральные теплоты растворения ΔH_{m1} и ΔH_{m2} , рассчитывают теплоту гидратации сульфата меди. Поскольку в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится кристаллизационная вода, то для получения раствора с одинаковой концентрацией CuSO_4 необходимо брать разные навески кристаллогидрата и безводной соли.

Порядок выполнения работы

1. Включить контроллер и запустить программу управления УЛК. Подключить термодатчик к первому измерительному каналу и активировать его в окне управления. В исполнительных устройствах включить мешалку (скорость перемешивания – 3). В окне «Параметры измерения» выбрать: «Автоматический режим», «Число измерений» – 100, «Интервал измерений» – 10 с, «Усреднение» должно быть выключено.

2. Определить постоянную калориметра K . Для этого стакан, в который налито 100 см^3 дистиллированной воды, установить в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставить специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г измельченной соли с известной теплотой растворения (KCl). Ввести «дополнительный параметр» (масса навески) и его размерность («g»). Начать процесс измерения. Провести измерение температуры в начальном периоде в течение 2–3 мин. Если в течение этого времени не происходит резкого изменения температуры, провести растворение соли. Для этого, не прекращая измерения температуры, вытолкнуть поршнем соль из пробирки, саму пробирку из калориметра не вынимая. После окончания главного периода продолжать измерение температуры в течение 2–3 мин.

3. Построить первичный график зависимости температуры от времени. Провести касательные к начальному и конечному уча-

сткам кривой (см. рис. 9) с использованием инструмента «Линия» и определить точки B и C , соответствующие началу и концу главного периода (увеличить соответствующий участок кривой при помощи инструмента «Стрелка»). Провести вертикальную прямую через середину главного периода до пересечения с обеими касательными. Определить величину ΔT , измерив инструментом «Линейка» отрезок EF полученной прямой (см. рис. 9), и рассчитать постоянную калориметра по уравнению (1.9).

4. Определить изменение температуры при растворении кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (масса навески 2,5 г). Для этого стакан сполоснуть дистиллированной водой, налить в него 99 см³ дистиллированной воды и установить в калориметр. Ввести «дополнительный параметр» (масса навески) и его размерность («g»). Затем провести растворение 2,5 г кристаллогидрата. Измерение температуры проводить, как описано в п. 2. Графическим методом (см. п. 3) определить изменение температуры и рассчитать по уравнению (1.8) изменение энтальпии в процессе растворения, а затем из уравнения (1.10) – интегральную теплоту растворения ΔH_{m2} .

5. Аналогично определить изменение температуры при растворении безводной соли CuSO_4 (масса навески 1,6 г, объем воды 100 см³). Рассчитать интегральную теплоту растворения ΔH_{m1} , а затем по уравнению (1.13) $\Delta H_{\text{гидр}}$. Сравнить определенные экспериментально величины ΔH_{m1} , ΔH_{m2} и $\Delta H_{\text{гидр}}$ со справочными значениями и рассчитать относительную погрешность эксперимента.

Письменный отчет по работе должен содержать: название, цель работы, оборудование и реактивы, схему установки для проведения эксперимента, краткие теоретические основы метода с расчетными формулами, графики изменения температуры во времени, расчет величин ΔT и ΔH , выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Тепловой эффект процесса. Вычисление тепловых эффектов при постоянном давлении и постоянном объеме.

2. Закон Гесса. Вычисление тепловых эффектов по стандартным теплотам образования и теплотам сгорания.

3. Зависимость теплового эффекта от температуры. Теплоемкость.

4. Графический способ определения изменения температуры в калориметрии.

5. Применение закона Гесса к расчету теплоты гидратообразования.

Работа 2. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и теплоты диссоциации слабой кислоты

Цель работы

Определить теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, теплоту нейтрализации слабой кислоты сильным основанием и теплоту диссоциации слабой кислоты.

Оборудование и реактивы

1. УЛК «Химия» (центральный контроллер, модуль «Термостат», термодатчик, стакан на 100 см³, теплоизолирующий вкладыш, пробирка для введения соли);

2. 5 М раствор NaOH;

3. 0,2 М раствор HCl;

4. 0,2 М раствор CH₃COOH;

5. Дистиллированная вода.

Методическое обоснование работы

При взаимодействии 1 моль сильной кислоты с 1 моль сильного основания в разбавленных водных растворах выделяется почти одинаковое количество теплоты (55,9 кДж/моль при 298 К). Постоянство теплот нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, из ионов H⁺ (точнее, из ионов гидроксония – H₃O⁺) кислоты и ионов OH⁻ основания образуются молекулы воды:



Слабые электролиты, в частности слабые кислоты и основания, в растворе диссоциируют на ионы не полностью. Поэтому при смешении слабой кислоты с сильным основанием или слабого основания с сильной кислотой, наряду с образованием воды из

ионов H^+ и OH^- , происходит процесс диссоциации слабой кислоты или слабого основания. Запишем уравнения реакций нейтрализации сильной (1) и слабой (2) кислот, а также диссоциации слабой кислоты (3).



Сложив первое уравнение с третьим, получим второе уравнение. По закону Гесса:

$$(\Delta H_{\text{нейтр}})_{\text{HA}} = (\Delta H_{\text{нейтр}})_{\text{H}^+} + \Delta H_{\text{дисс}}.$$

Измерив экспериментально величины теплот нейтрализации сильной $(\Delta H_{\text{нейтр}})_{\text{H}^+}$ и слабой $(\Delta H_{\text{нейтр}})_{\text{HA}}$ кислот сильным основанием, можно рассчитать теплоту диссоциации слабой кислоты $\Delta H_{\text{дисс}}$.

При определении тепловых эффектов реакций нейтрализации необходимо учитывать, что при сливании растворов кислоты и основания происходит изменение объемов, т. е. нужно учитывать промежуточные теплоты разбавления. Общее изменение энтальпии при смешении растворов кислоты и основания будет равно:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + (\Delta H_{\text{разв}})_{\text{к-ты}} + (\Delta H_{\text{разв}})_{\text{осн}},$$

где $(\Delta H_{\text{разв}})_{\text{к-ты}}$ – теплота разведения кислоты основанием, $(\Delta H_{\text{разв}})_{\text{осн}}$ – теплота разведения основания кислотой. В настоящей работе к большому объему разбавленной кислоты приливается незначительный объем концентрированной щелочи, поэтому величиной теплоты разведения кислоты основанием $(\Delta H_{\text{разв}})_{\text{к-ты}}$ можно пренебречь. Тогда теплота нейтрализации может быть определена по формуле:

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = \Delta H - (\Delta H_{\text{разв}})_{\text{осн}}.$$

Величина ΔH определяется из изменения температуры ΔT при смешении раствора щелочи с раствором кислоты, а величина $(\Delta H_{\text{разв}})_{\text{осн}}$ – из изменения температуры $\Delta T_{\text{разв}}$ при смешении такого же объема раствора щелочи с дистиллированной водой, объем

которой равен объему кислоты в аналогичном опыте. Выразив величины ΔH через ΔT по уравнению (1.8), получаем:

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = -((m_{\text{к}} + m_{\text{щ}})c + K)\Delta T + ((m_{\text{в}} + m_{\text{щ}})c + K)\Delta T_{\text{разв}}.$$

Поскольку масса кислоты $m_{\text{к}}$ в одном опыте равна массе воды $m_{\text{в}}$ в другом опыте, получаем:

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = -((m_{\text{к}} + m_{\text{щ}})c + K)(\Delta T - \Delta T_{\text{разв}}). \quad (1.14)$$

Полученный тепловой эффект пересчитывают на 1 моль реагента, взятого в недостатке:

$$\Delta H_{m_{\text{нейтр}}} = \frac{\Delta H_{\text{нейтр}} \cdot 1000}{C \cdot V}, \quad (1.15)$$

где C и V – исходная молярная концентрация и объем реагента, взятого в недостатке.

Порядок выполнения работы

1. Включить контроллер и запустить программу управления УЛК. Подключить термодатчик к первому измерительному каналу и активировать его в окне управления. В исполнительных устройствах включить мешалку (скорость перемешивания – 3). В окне «Параметры измерения» выбрать: «Автоматический режим», «Число измерений» – 100, «Интервал измерений» – 5 с, «Усреднение» должно быть выключено.

2. Определить постоянную калориметра K , как описано в работе № 1 (или взять значение K из предыдущей работы).

3. Для определения теплоты нейтрализации сильной кислоты в качестве калориметрической жидкости используется 0,2 М раствор HCl , а нейтрализация проводится 5 М раствором гидроксида натрия. В стакан налить 90 см³ кислоты и установить его в калориметр. В специальную пробирку налить пипеткой 3 см³ раствора щелочи и установить пробирку в крышку калориметра. Провести измерение температуры в начальном периоде в течение 2–3 мин. Если в течение этого времени не происходит резкого изменения температуры, прилить щелочь к кислоте. После окончания главного периода продолжать измерение температуры в течение 2–3 мин. Графическим методом (см. п. 3 работы № 1) определить из-

менение температуры ΔT_1 при смешении растворов сильной кислоты и щелочи.

4. Определить теплоту разведения щелочи, вливая 3 см^3 раствора щелочи в 90 см^3 дистиллированной воды. Графическим методом определить изменение температуры $\Delta T_{\text{разв}}$ при разведении раствора щелочи водой. Рассчитать теплоту нейтрализации сильной кислоты щелочью по уравнению (1.14) и пересчитать ее на 1 моль вещества по уравнению (1.15), учитывая, что щелочь взята в недостатке. Сравнить экспериментальную величину теплоты нейтрализации со справочным значением и рассчитать относительную погрешность эксперимента.

5. Аналогично п. 3 определить теплоту нейтрализации слабой кислоты. В качестве калориметрической жидкости используется 0,2 М раствор CH_3COOH . Графическим методом определить изменение температуры ΔT_2 при смешении растворов слабой кислоты и щелочи. Рассчитать теплоту нейтрализации слабой кислоты щелочью по уравнению (1.14) и пересчитать ее на 1 моль вещества по уравнению (1.15). По уравнению Гесса рассчитать теплоту диссоциации уксусной кислоты.

Письменный отчет по работе должен содержать: название, цель работы, оборудование и реактивы, схему установки для проведения эксперимента, краткие теоретические основы метода с расчетными формулами, графики изменения температуры во времени, расчет величин ΔT , теплоты нейтрализации и диссоциации, выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Тепловой эффект процесса. Вычисление тепловых эффектов при постоянном давлении и постоянном объеме.

2. Закон Гесса. Вычисление тепловых эффектов по стандартным теплотам образования и теплотам сгорания.

3. Зависимость теплового эффекта от температуры. Теплоемкость.

4. Графический способ определения изменения температуры в калориметрии.

5. Закон постоянства теплот нейтрализации.

6. Применение закона Гесса к расчету теплоты диссоциации слабого электролита.

Раздел 2. Фазовые равновесия в гетерогенных системах

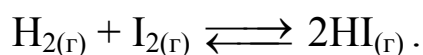
Теоретическая часть

Гетерогенные системы – это неоднородные системы, в которых отдельные однородные части отделены друг от друга поверхностями раздела. Эти части называются фазами. Таким образом, *фазой* называется часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми во всех точках составом и физическими и химическими свойствами.

Составляющими веществами системы называются индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее самостоятельно в виде отдельной фазы. Если между составляющими веществами нет химического взаимодействия, то состав каждой фазы системы при любых условиях однозначно выражается через концентрации составляющих веществ, и в этом случае они называются *компонентами* (*независимыми компонентами*). В случае химического взаимодействия между составляющими веществами число компонентов может быть меньше, чем число составляющих веществ. В случае равновесия между составляющими веществами существует дополнительное уравнение взаимосвязи между их концентрациями, которое уменьшает число веществ, концентрации которых необходимо знать для описания системы. Таким образом, *число компонентов равняется числу составляющих веществ системы минус число уравнений, связывающих равновесные концентрации этих веществ*.

Рассмотрим примеры определения числа компонентов в различных системах.

1. В системе, состоящей из газообразных водорода, иода и иодистого водорода системе достаточно быстро устанавливается равновесие



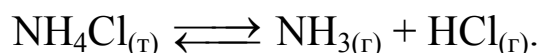
Соотношение равновесных концентрации реагирующих веществ подчиняется закону действующих масс

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}.$$

Следовательно, можно задать произвольно концентрации только двух любых веществ из трех, концентрация же третьего вещества примет строго определенное значение. Поэтому в рассмотренной системе будет только два компонента ($3 - 1 = 2$).

Если мы возьмем систему, первоначально состоящую только из иодистого водорода, и нагреем систему до состояния, когда начнется его диссоциация согласно приведенному выше уравнению реакции, то в этом случае равновесные концентрации всех трех веществ будут связаны двумя уравнениями. К уравнению закона действия масс добавится уравнение, выражающее равенство между равновесными концентрациями иода и водорода. Следовательно, число компонентов будет равно одному, несмотря на то что составляющих веществ в системе будет три ($3 - 2 = 1$).

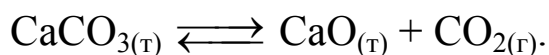
2. Рассмотрим двухфазную систему, состоящую из кристаллического хлористого аммония и газообразных аммиака и хлористого водорода, в условиях, когда в системе устанавливается равновесие



Концентрации газообразных веществ будут подчиняться закону действующих масс, поэтому число компонентов будет равно двум ($3 - 1 = 2$).

Если взять систему, первоначально состоящую только из хлористого аммония, то появится второе уравнение, выражающее равенство концентраций аммиака и хлористого водорода, и число компонент в этом случае будет равно одному ($3 - 2 = 1$).

3. В системе, состоящей из карбоната кальция, оксида кальция и углекислого газа, между веществами устанавливается равновесие



Равновесная концентрация углекислого газа будет равна константе равновесия $[\text{CO}_2] = K_c$, и до тех пор, пока в системе будут находиться все три составляющие вещества, концентрация CO_2 будет зависеть только от температуры системы. Число компонентов данной системы будет равно двум ($3 - 1 = 2$). Отличие этой системы от предыдущей заключается в том, что она не может превратиться в однокомпонентную, даже если количество взятого оксида кальция будет равно количеству углекислого газа.

В системе, находящейся в состоянии равновесия, обобщенные силы, характеризующие состояние каждой фазы, будут равны. В простейшем случае, когда отсутствует влияние на систему внешних полей, в качестве обобщенных сил выступают температура, давление и химические потенциалы каждого из компонентов.

Рассмотрим систему, состоящую из Φ фаз и K компонентов. В состоянии равновесия температура, давление и химические потенциалы каждого компонента имеют одинаковое значение во всех фазах, составляющих систему. Химические потенциалы компонентов в рассматриваемом случае являются однозначными функциями температуры, давления и концентрации компонента в какой-либо фазе. Так как функции, выражающие значение химического потенциала какого-либо компонента в различных фазах будут различны, то число независимых уравнений, описывающих равенство химических потенциалов этого компонента во всех фазах будет равно $(\Phi - 1)$. Для K компонентов общее число независимых уравнений описывающих равновесие в системе будет равно $K(\Phi - 1)$.

Независимыми переменными, входящими в эту систему уравнений, будут температура, давление и концентрации компонентов. Для описания концентрации всех K компонентов, образующих каждую фазу, необходимо знать концентрации лишь $(K - 1)$ компонентов, а концентрацию последнего компонента можно вычислить, исходя из концентраций остальных компонентов. Таким образом, число независимых концентраций в каждой фазе будет равно $(K - 1)$, а в Φ фазах — $\Phi(K - 1)$. Общее же число всех независимых переменных, учитывая температуру и давление, будет равно $\Phi(K - 1) + 2$.

В случае, когда число переменных равно числу уравнений, система уравнений имеет строго определенное решение, все переменные приобретают строго определенные значения и все фазы, составляющие систему, сосуществуют в равновесии при строго определенных условиях (температуре и давлении) и имеют определенный состав (концентрации компонентов). Такая система называется инвариантной. Если же число уравнений меньше числа независимых переменных, то вариантность системы увеличивается, т. е. увеличивается количество степеней свободы системы, и разность

$$C = \Phi(K - 1) + 2 - K(\Phi - 1) = K - \Phi + 2 \quad (2.1)$$

представляет собой число переменных, которым можно придавать произвольные значения при имеющемся числе уравнений, а следовательно, при имеющемся числе фаз, поскольку число уравнений определяется числом фаз. Эта разность C называется числом термодинамических степеней свободы системы или сокращенно – *числом степеней свободы*.

Таким образом, с математической точки зрения число независимых переменных системы, т.е. число степеней свободы системы, равно разности общего числа переменных и числа связывающих их уравнений, характеризующих химическое равновесие между фазами.

Очень важна геометрическая интерпретация числа степеней свободы. В случае инвариантной системы ($C = 0$) равновесие в системе может быть описано точкой в соответствующей системе координат. Когда число степеней свободы равно единице (моновариантная система), равновесие описывается линией, своей для каждой фазы, находящейся в равновесии. Т. е. для каждого значения температуры и давления в области равновесного существования системы каждой фазе будет соответствовать строго определенный состав. Если $C = 2$ (дивариантная система), равновесное существование каждой фазы будет описываться поверхностью. Когда же $C = 3$ (тривариантная система), каждой фазе будет соответствовать трехмерный объем пространства и т. д.

Уравнение, выражающее зависимость числа степеней свободы от числа компонентов и числа фаз, находящихся в равновесии,

называется *правилом фаз Гиббса* или законом равновесия фаз. Для системы, на которую из внешних факторов оказывают воздействие только температура и давление, правило фаз будет выражаться уравнением (2.1). В общем случае, когда на систему могут оказывать воздействие n внешних факторов (кроме температуры и давления, это могут быть воздействия гравитационного или электрического полей), правило фаз запишется следующим образом:

$$C = K - \Phi + n. \quad (2.2)$$

Таким образом, число степеней свободы равновесной термодинамической системы равно числу компонентов минус число фаз плюс число внешних факторов, оказывающих влияние на систему.

Рассмотрим применение правила фаз Гиббса к различным системам.

1. В однокомпонентной системе (пример – вода) возможно наличие от одной до трех фаз. Независимыми переменными являются температура и давление. В случае одной фазы (лед, вода или пар) $C = 1 - 1 + 2 = 2$, т. е. можно в определенных пределах изменять и температуру, и давление, не изменяя числа и вида фаз. В случае двух фаз (лед и вода, вода и пар, лед и пар) $C = 1 - 2 + 2 = 1$, т. е. температуры плавления, кипения и сублимации при данном давлении есть величины постоянные и могут изменяться лишь с изменением давления. В случае трех фаз (лед, вода и пар) $C = 1 - 3 + 2 = 0$, т. е. три фазы могут существовать в равновесии лишь при строго определенных значениях температуры и давления (тройная точка воды: $P = 4,57$ мм рт. ст., $T = 273,16$ К).

2. В двухкомпонентной системе независимыми переменными являются состав (мольная доля одного из компонентов X), температура и давление. В зависимости от числа фаз система может быть тривариантной ($\Phi = 1$), дивариантной ($\Phi = 2$), моновариантной ($\Phi = 3$) и инвариантной ($\Phi = 4$). Построение фазовой диаграммы двухкомпонентной системы необходимо производить в трехмерной системе координат. На практике чаще строят двухмерные диаграммы при постоянстве третьего параметра: « T – состав» (при $P = \text{const}$) и « P – состав» (при $T = \text{const}$). В этом

случае правило фаз Гиббса имеет вид $C = K - \Phi + 1 = 3 - \Phi$. При наличии в системе одной фазы число степеней свободы $C = 2$, при наличии двух равновесных фаз $C = 1$, а при наличии трех равновесных фаз $C = 0$.

Работа 1. Исследование перегонки бинарных растворов

Цель работы

Изучение равновесия между жидкостью и паром и построение диаграммы «состав – температура кипения» бинарной смеси ацетон – хлороформ путем определения температуры кипения растворов и чистых веществ, а также состава пара, находящегося в равновесии с жидкостью определенного состава при температуре кипения.

Оборудование и реактивы

- | | |
|--|-------|
| 1. Прибор Свентославского | 1 шт; |
| 2. Штатив для укрепления прибора | 1 шт; |
| 3. Электрическая баня | 1 шт; |
| 4. Колбы с притертой пробкой | 4 шт; |
| 5. Рефрактометр | 1 шт; |
| 6. Ацетон и хлороформ марок ч.д.а. или х.ч., растворы ацетона в хлороформе с содержанием ацетона (в молярных долях): 0,15; 0,34; 0,70; 0,90. | |

Методическое обоснование работы

Все растворы можно разделить на идеальные и реальные. К идеальным растворам относятся: бесконечно разбавленные растворы и совершенные растворы, состоящие из веществ, близких по своим химическим и физическим свойствам (смеси изомеров или гомологов). Если две жидкости А и В близки по свойствам и силы взаимодействия между однородными и разнородными молекулами будут одного и того же порядка ($F_{A-A} = F_{B-B} = F_{A-B}$), то образование раствора в этом случае происходит без изменения объема и не сопровождается тепловым эффектом ($\Delta V = 0$; $\Delta H = 0$). Идеальные растворы подчиняются закону Рауля: парциальное давление пара каждого компонента (P_A и P_B) при любой температуре пропорционально его молярной доле в растворе

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A; \quad P_B = P_B^0 \cdot N_B, \quad (2.3)$$

где P_A^0 и P_B^0 – давление насыщенного пара над чистыми веществами; N_A и N_B – молярные доли компонентов в растворе.

Молярная доля компонентов бинарного раствора, состоящего из веществ А и В, равна:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}; \quad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}. \quad (2.4)$$

Общее давление пара над раствором, равное сумме парциальных давлений компонентов, является линейной функцией состава раствора

$$P = P_A^0 \cdot N_A + P_B^0 \cdot N_B = P_A^0 \cdot (1 - N_B) + P_B^0 \cdot N_B = P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0) \cdot N_B. \quad (2.5)$$

Зависимость парциальных давлений компонентов и общего давления пара над идеальным раствором от состава раствора при постоянной температуре представлена на рис. 10.

Реальные растворы характеризуются положительными или отрицательными отклонениями от закона Рауля. По отклонению свойств растворов от законов Рауля судят о силе взаимодействия между молекулами его компонентов.

В случае положительных отклонений от закона Рауля давление насыщенного пара над раствором больше, чем вычисленное по закону Рауля (рис. 11а), что объясняется меньшими силами взаимодействия между разными молекулами, чем между молекулами одного и того же вещества: $F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$. Отклонения могут быть небольшими (линия 1) и значительными (линия 2), имеющими максимум. Причиной положительных отклонений является распад (диссоциация) ассоциированных молекул одного или обоих чистых компонентов при их смешивании (например, раствор этилового спирта в бензоле и других полярных веществ в неполярных растворителях). Это повышает летучесть компонентов. Образование растворов такого типа, как правило, сопровождается увеличением объема и поглощением тепла ($\Delta V > 0$; $\Delta H > 0$).

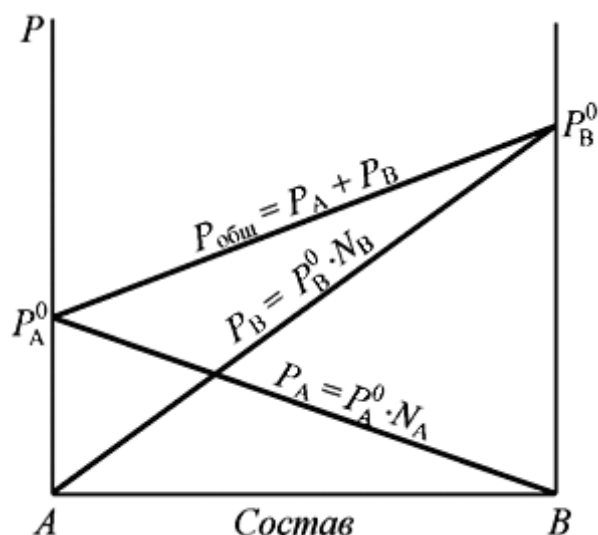


Рис. 10. Идеальные растворы

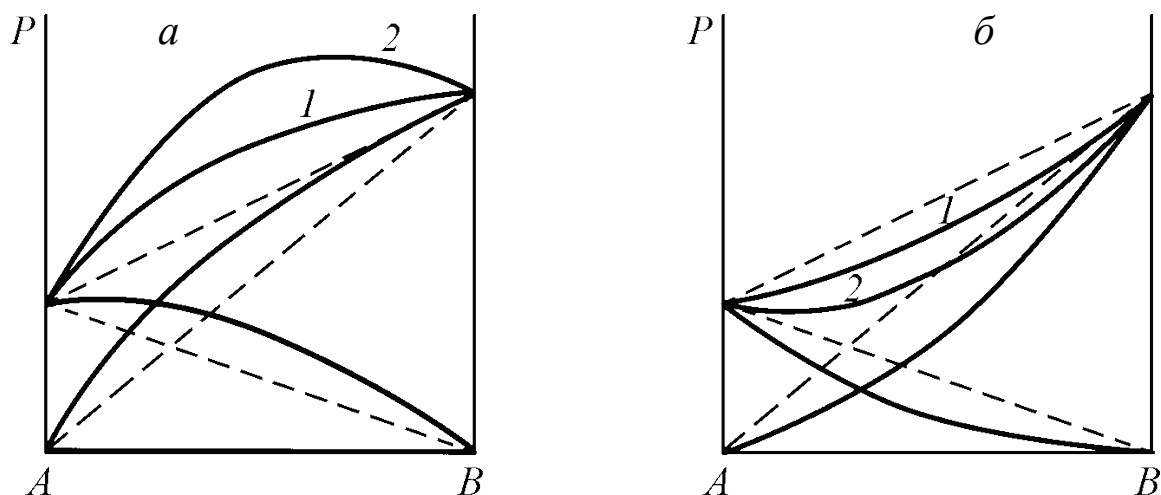


Рис. 11. Диаграмма «состав – давление пара»:
а – положительное отклонение; б – отрицательное отклонение

Растворы с отрицательным отклонением от закона Рауля характеризуются меньшим давлением насыщенного пара по сравнению с вычисленным по закону Рауля (рис. 11б). Это объясняется большими силами взаимодействия между молекулами разных типов по сравнению с силами взаимодействия между одинаковыми молекулами: $F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$. Отклонения могут быть незначительными (линия 1) и значительными (линия 2), имеющими минимум. Отрицательные отклонения наблюдаются у растворов, склонных к сольватации, гидратации и т. п. (например, вода и хлористый водород). Образование раствора такого типа сопрово-

ждается, как правило, уменьшением объема и выделением тепла ($\Delta V < 0$; $\Delta H < 0$).

Для изучения равновесия пар – жидкий раствор применяют два типа диаграмм (рис. 12–15):

- 1) диаграмма «давление пара – состав» ($T = \text{const}$);
- 2) диаграмма «температура кипения – состав» ($P = \text{const}$).

Линия 1, выражающая зависимость P или T от состава раствора, называется *кривой жидкости*, а линия 2, выражающая зависимость P или T от состава пара – *кривой пара*. На оси абсцисс отложены молярные доли одного из компонентов. Концевые точки на оси абсцисс соответствуют чистым компонентам. На оси ординат отложены давление пара (рис. 12) или температура кипения (рис. 13). Гетерогенная область (область существования одновременно двух фаз) ограничена кривыми жидкости и пара. Связь между составом жидкости и составом равновесного с ней пара при постоянном давлении или при постоянной температуре была впервые рассмотрена в работах Д. П. Коновалова.

Первый закон Коновалова: пар по сравнению с жидкостью, находящейся с ним в равновесии, обогащен тем компонентом, прибавление которого к жидкости повышает общее давление пара (или понижает температуру кипения жидкости при заданном давлении).

Первый закон Коновалова легко доказывается на основе закона Рауля и следствия из закона Дальтона:

$$P_A = P_{\text{общ}} \cdot N_A'; \quad P_B = P_{\text{общ}} \cdot N_B', \quad (2.6)$$

где N_A' и N_B' – молярные доли компонентов в паре. С учетом уравнения (2.3)

$$P_A^0 \cdot N_A = P_{\text{общ}} \cdot N_A'; \quad P_B^0 \cdot N_B = P_{\text{общ}} \cdot N_B'.$$

Отсюда:

$$\frac{P_A^0 N_A}{P_B^0 N_B} = \frac{N_A'}{N_B'}. \quad (2.7)$$

Состав пара может быть равен составу раствора ($N_A = N_A'$) лишь в частном случае при $P_A^0 = P_B^0$, т. е. если компоненты имеют одинаковые температуры кипения. Для большинства же раство-

ров жидкость и равновесный пар не совпадают по составу: пар обогащен более летучим компонентом.

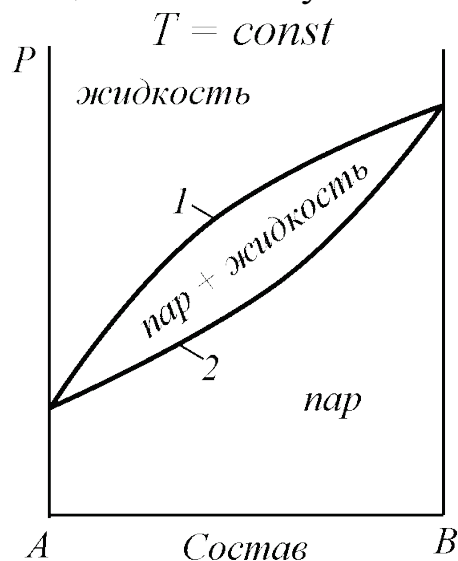


Рис. 12. Диаграмма
«состав – давление пара»

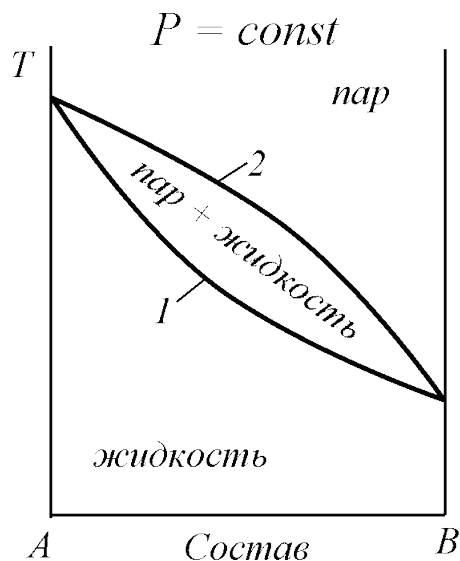


Рис. 13. Диаграмма
«состав – температура кипения»

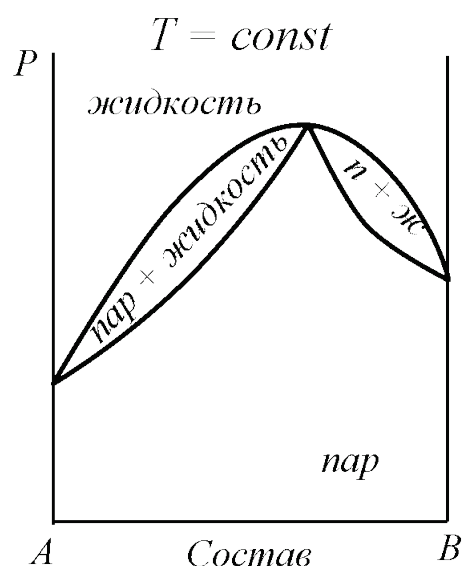


Рис. 14. Диаграмма
«состав – давление пара»

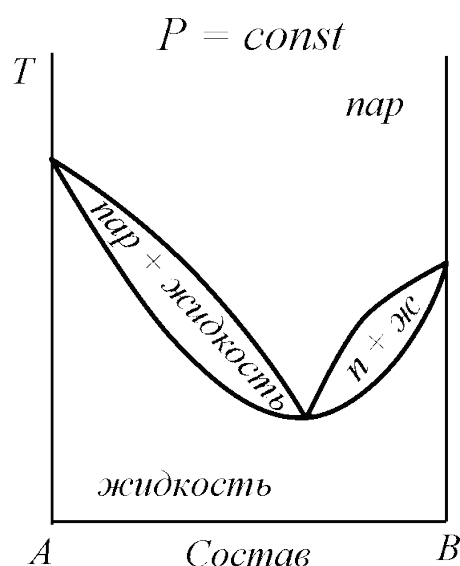


Рис. 15. Диаграмма
«состав – температура кипения»

Первый закон Коновалова определяет взаимное расположение кривых жидкости и пара. На изотермических диаграммах кривая пара всегда будет лежать ниже, а на изобарических – выше кривой жидкости. Первому закону Коновалова подчиняются как идеальные, так и реальные растворы. Если отклонения от идеальности очень велики, то на кривых «давление пара – со-

став» может появиться максимум (при положительном отклонении от закона Рауля) или минимум (при отрицательном отклонении от закона Рауля). К таким системам применим *второй закон Коновалова*: точки максимума и минимума на кривой общего давления пара отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара.

Растворы, отвечающие по составу этим экстремальным точкам, называются *азеотропными* (нераздельно кипящими или постоянно кипящими). Второй закон Коновалова относится к реальным растворам. Состав азеотропов не меняется при кипении, а температура кипения при заданном внешнем давлении остается постоянной, как у чистых веществ. Изменение внешнего давления приводит к изменению состава азеотропного раствора, что указывает на отсутствие в этих растворах химического соединения.

Системы, имеющие азеотропы, широко распространены. При этом наиболее часто встречаются растворы, обладающие максимумом давления (рис. 14) и минимумом температуры кипения (рис. 15). К их числу относятся системы: вода – этиловый спирт, метиловый спирт – ацетон, бензол – уксусная кислота, бензол – циклогексан, метилциклогексан – толуол и др. Азеотропов с минимумом давления и максимумом температуры кипения известно значительно меньше. К их числу относятся: вода – соляная кислота, вода – серная кислота, вода – муравьиная кислота, хлороформ – ацетон. На различии состава пара и жидкости в двухкомпонентных системах основано разделение их с помощью перегонки. Легко понять, что в системах, имеющих азеотропы, осуществить разделение раствора на чистые компоненты путем дистилляции невозможно. При перегонке таких растворов получают один чистый компонент и азеотропную смесь.

Точное определение температур кипения представляет значительные трудности, так как жидкость может перегреваться, а пар – охлаждаться. Для определения температур кипения служат эбулиоскопы, например прибор Свентославского (рис. 16).

Порядок выполнения работы

Набирать летучие жидкости в пипетку ртом запрещается! Легковоспламеняющиеся и ядовитые вещества сливать в канализацию запрещается!

1. Измерить показатели преломления чистых ацетона и хлороформа и их смесей различного состава (15, 34, 70, 90 мол.% ацетона). Построить график зависимости показателя преломления раствора от его состава. Пользуясь этим графиком, можно по показателю преломления раствора неизвестной концентрации определить его состав в молярных долях.

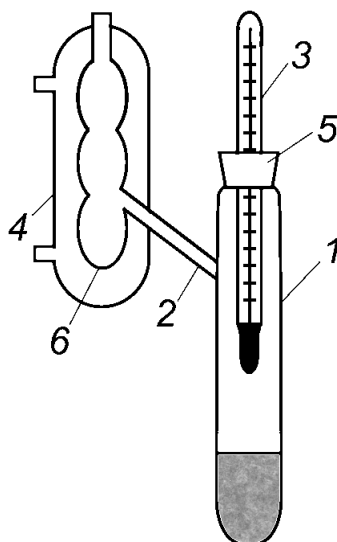


Рис. 16. Прибор для определения температуры кипения с карманом для сбора конденсата: 1 – сосуд для кипения; 2 – соединительная трубка; 3 – термометр; 4 – холодильник; 5 – шлиф; 6 – карман для сбора конденсата

2. Определить температуры кипения исследуемых жидкостей. Для этого необходимо включить воду в холодильник; налить 10 см³ исследуемого раствора в сосуд и закрыть пробкой с термометром так, чтобы шарик термометра не был погружен в жидкость; погрузить прибор Свентославского в водяную баню так, чтобы вода бани была выше уровня исследуемой жидкости, и включить плитку. После того как жидкость закипит и температура установится, записать температуру кипения и отобрать небольшое количество конденсата пипеткой через верхнее отверстие холодильника и замерить его показатель преломления. После этого необходимо выключить плитку, достать прибор Свентославского из водяной бани, охладить его в сосуде с водой, после чего остатки жидкости вылить в сосуд для слива органических веществ. Операцию повторить со всеми исследуемыми жидкостями.

3. Определить состав пара по измеренному значению показателю преломления конденсата, используя график «показатель

преломления раствора – состав раствора». Результаты всех измерений занести в табл. 2.1.

4. Построить диаграмму «температура кипения – состав». На оси абсцисс откладывают состав в молярных долях легколетучего компонента (ацетона), на оси ординат – температуры кипения чистых жидкостей и их растворов. Каждой температуре (кроме температур кипения чистых жидкостей) будут соответствовать две точки, определяющие состав жидкости и состав равновесного с ней пара. Соединяя соответствующие точки, получают две кривые – кривую жидкости и кривую пара.

Таблица 2.1

Мол. доля легколетучего компонента в растворе	Температура кипения, °С	Показатель преломления		Мол. доля легколетучего компонента в паре
		жидкость	конденсат	

Письменный отчет по работе должен содержать: название, цель работы, оборудование и реактивы, схему установки для проведения эксперимента, краткие теоретические основы метода, градуировочный график «показатель преломления – состав раствора», таблицу с результатами работы, диаграмму «температура кипения – состав», выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Закон Рауля. Идеальные растворы.
2. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля и их причины.
3. Законы Коновалова.
4. Азеотропные смеси. Привести примеры азеотропных смесей.
5. Диаграммы «состав – давление» и «состав – температура кипения» для различных типов смесей.

Работа 2. Определение коэффициента распределения

Цель работы

Определение коэффициента распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями.

Оборудование и реактивы

- | | |
|---------------------------------------|-------|
| 1. Колбы с притертыми пробками | 4 шт; |
| 2. Мерные колбы на 50 см ³ | 2 шт; |
| 3. Пипетки на 10 см ³ | 4 шт; |
| 4. Пипетки на 2 см ³ | 4 шт; |
| 5. Колбы для титрования | 4 шт; |
| 6. Бюретка на 50 см ³ | 1 шт; |
| 7. Цилиндр на 25–50 см ³ | 1 шт; |
| 8. Эфир марки ч.д.а. или х.ч.; | |
| 9. 1 М раствор уксусной кислоты; | |
| 10. 0,25 М раствор гидроксида калия; | |
| 11. Фенолфталеин. | |

Методическое обоснование работы

Изучение распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями представляет большой интерес как для теории, так и для практики. Если к двум соприкасающимся несмешивающимся жидкостям прибавить третье вещество, растворимое в обеих жидкостях (третий компонент), то после достижения равновесия этот третий компонент распределяется между обоими слоями, образуя растворы различной концентрации. Сущность *закона распределения* заключается в том, что для каждой данной температуры отношение концентраций третьего компонента в двух равновесных жидких фазах является величиной постоянной и называется *коэффициентом распределения*:

$$K = \frac{C_I}{C_{II}}, \quad (2.8)$$

где C_I и C_{II} – равновесные концентрации третьего компонента в двух фазах (I) и (II) соответственно.

Коэффициент распределения (K) зависит только от температуры. Для концентрированных растворов отношение concentra-

ций можно заменить отношением активностей третьего компонента в обеих фазах:

$$K = \frac{a_I}{a_{II}}. \quad (2.9)$$

В некоторых системах третий компонент обладает неодинаковой средней величиной частиц (хотя бы в одной из фаз системы). В таких случаях уравнение (2.8) неприменимо. Если величина частиц третьего компонента во второй фазе в 2 раза больше, чем в первой, то, как показал Нернст, можно пользоваться следующим уравнением:

$$K = \frac{C_I^2}{C_{II}}. \quad (2.10)$$

Н. А. Шилов и Л. К. Лепинь установили, что в ряде случаев закон распределения может быть представлен уравнением:

$$K = \frac{C_I^n}{C_{II}}, \quad (2.11)$$

где n – величина постоянная для данной температуры.

В данной работе изучается распределение уксусной кислоты между водой и эфиром. Концентрация уксусной кислоты определяется путем титрования раствором гидроксида калия. В уравнение $K = C_I^n / C_{II}$ входит отношение концентрации растворяемого вещества (в нашем случае – уксусной кислоты). Концентрация уксусной кислоты прямо пропорциональна объему раствора КОН, пошедшего на титрование, т. е.

$$C = h \cdot V,$$

где h – коэффициент пропорциональности; V – объем раствора КОН, пошедшего на титрование.

$$K = \frac{C_I^n}{C_{II}} = \frac{h^n V_1^n}{h V_2} = \frac{h^{n-1} V_1^n}{V_2}.$$

Для системы «эфир – уксусная кислота – вода» $n = 1$, и уравнение принимает вид:

$$K = \frac{V_1}{V_2}, \quad (2.12)$$

т. е. отношение концентраций равно отношению объемов раствора КОН, пошедшего на титрование. Так как для опыта берутся равные объемы воды и эфира, то убыль концентрации уксусной кислоты в воде равна увеличению концентрации ее в эфире, где начальная концентрация равна нулю. Следовательно, концентрация уксусной кислоты в эфире после установления равновесия будет равна

$$C_2 = C_1' - C_1,$$

где C_1' – концентрация в водном растворе до смешивания с эфиром; C_1 – концентрация в водном растворе после установления равновесия.

Заменяя концентрацию раствора объемом КОН, пошедшего на титрование, получаем

$$V_2 = V_1' - V_1. \quad (2.13)$$

Порядок выполнения работы

1. В колбах на 50 см³ из исходного 1 М раствора СН₃СООН приготовить растворы уксусной кислоты с концентрацией 0,75; 0,50; 0,25 моль/дм³ (по 20 см³ каждого). Отобрать из каждой колбы пипеткой по 10 см³ раствора уксусной кислоты в четыре колбы с притертыми пробками. Туда же добавить цилиндром точно 10 см³ эфира. Колбы плотно закрыть притертыми пробками, встряхивать в течение 15–20 минут, после чего оставить стоять до полного расслоения жидкостей (примерно в течение 1 часа).

2. Оттитровать исходные растворы уксусной кислоты, для чего пипеткой на 2 см³ отобрать в колбы для титрования по три пробы каждого раствора и титровать 0,25 М раствором гидроксида калия с фенолфталеином. Результаты занести в табл. 2.2. Средний результат, полученный из трех титрований, обозначить V_1' .

3. После того как наступит полное расслоение фаз, закрыв пальцем верхний конец пипетки, погрузить ее через эфир в нижний водный слой, слегка продуть пипетку (не вынимая конца из водного слоя), чтобы удалить из ее кончика капли эфира, после чего отобрать пробу раствора уксусной кислоты. Указанным спо-

собою из каждой колбы отобрать три пробы по 2 см³ и оттитровать 0,25 М раствором КОН с фенолфталеином, определяя таким образом концентрацию уксусной кислоты в нижнем слое. Результаты занести в табл. 2.2. Средний результат, полученный из трех титрований, обозначить V_1 .

4. По окончании работы остатки эфира из колб вылить в специальную банку для хранения остатков ЛВЖ. В эту же банку вылить воду после ополаскивания колб. **Выливать остатки эфира в канализацию категорически запрещается!**

5. С использованием уравнений (2.12) и (2.13) рассчитать значение коэффициента распределения для каждой исходной концентрации уксусной кислоты. Результаты вычислений занести в табл. 2.2. Сделать вывод о зависимости коэффициента распределения от концентрации растворов.

Таблица 2.2

Концентрация CH ₃ COOH, моль/дм ³	Объем 0,25 М КОН, израсходованный на титрование, см ³		Количество CH ₃ COOH в эфирном слое, в см ³ 0,25 М КОН	Коэффициент распределения
	исходного раствора	после смешения		
1,0	1) $V_1' =$ 2) $V_1' =$ 3) $V_1' =$ Ср. $V_1' =$	1) $V_1 =$ 2) $V_1 =$ 3) $V_1 =$ Ср. $V_1 =$	$V_2 = V_1' - V_1$	$K = V_1/V_2$
	и т. д. для концентраций 0,75; 0,50; 0,25 моль/дм ³			$K_{\text{ср}} =$

Во избежание ошибок при проведении работы следует тщательно взбалтывать колбы с раствором уксусной кислоты и эфиром. Только в этом случае можно достигнуть равновесия между фазами. Кроме того, необходимо следить, чтобы в пипетку при отборе пробы не попали капли эфира.

Письменный отчет по работе должен содержать: название, цель работы, оборудование и реактивы, краткие теоретические основы метода с расчетными формулами, таблицу с результатами работы, выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Формулировка закона распределения.
2. Применение процессов экстракции в технике.
3. Наиболее эффективные способы экстракции.

Работа 3. Термический анализ

Цель работы

Методом термического анализа построить диаграмму плавления системы фенол – нафталин.

Оборудование и реактивы

УЛК «Химия» (центральный контроллер, модуль «Термический анализ», 11 ампул, содержащих смеси фенола и нафталина различных составов (от 10 до 90% фенола), и ампулы с чистым фенолом и нафталином).

Методическое обоснование работы

Наиболее общим современным способом определения равновесия между твердыми и жидкими фазами при некоторых температурах является метод термического анализа. Термический анализ основан на построении кривых охлаждения, представляющих собой кривые зависимости температуры от времени. Пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температура падает практически равномерно. Появление или исчезновение фаз сопровождается тепловыми эффектами, и на кривой охлаждения появляются перегибы, или изменение температуры временно прекращается (происходит температурная остановка). Таким образом, по изломам на кривых охлаждения и температурным остановкам можно судить об изменении фазового состава исследуемой смеси.

На рис. 17 показан способ построения диаграммы плавления двухкомпонентной системы при помощи термического анализа. Рассмотрим сначала кривые охлаждения чистых веществ (кривые 1 и 5). Участок $a''a$ кривой 1 отображает охлаждение жидкого вещества А, при этом число степеней свободы $C = 1 - 1 + 1 = 1$. В точке a при температуре T_A появляется твердая фаза, при этом число степеней свободы становится равным нулю ($C = 1 - 2 + 1 = 0$). Это отвечает температурной остановке на кривой охлаждения (aa'). После

окончания кристаллизации происходит охлаждение твердого компонента А. Процесс охлаждения компонента В аналогичен рассмотренному (кривая 5).

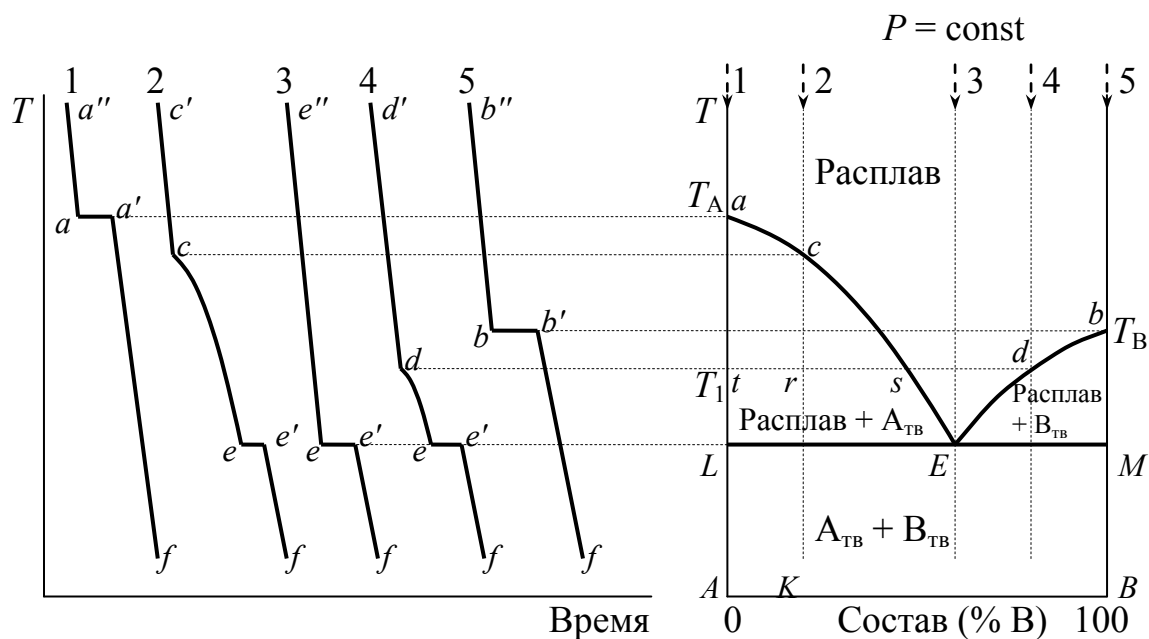


Рис. 17. Кривые охлаждения и диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с эвтектикой

Кривая охлаждения двухкомпонентного расплава более сложна, поскольку по правилу фаз Гиббса данная система кристаллизуется не при фиксированной температуре, а в определенном интервале температур ($C = 2 - 2 + 1 = 1$). Когда при охлаждении достигается температура, при которой расплав становится насыщенным относительно одного из компонентов, последний начинает кристаллизоваться. Выделяющаяся при этом скрытая теплота плавления уменьшает скорость охлаждения смеси, вследствие чего на кривой охлаждения появляется излом (точки c и d на кривых 2 и 4; рис. 17). По мере кристаллизации первого компонента состав жидкой фазы меняется, и температура кристаллизации понижается до тех пор, пока расплав не станет насыщенным относительно обоих компонентов. Кристаллизация такого расплава происходит уже при постоянной температуре (отрезки ee' на кривых 2 и 4, рис 17) в виде эвтектической смеси (число степеней свободы $C = 2 - 3 + 1 = 0$). Участок $e'f$ отвечает охлаждению твердой смеси. Температура изломов на кривых охлаждения смесей

зависит от состава последних. Температуры же эвтектических остановок на всех кривых охлаждения будут одни и те же.

Кривая охлаждения эвтектической смеси (кривая 3) сходна с кривыми охлаждения индивидуальных веществ: кристаллизация происходит при постоянной температуре. Число степеней свободы $C = 2 - 3 + 1 = 0$.

По полученным кривым охлаждения строится диаграмма плавкости двухкомпонентной системы в координатах « T – состав» при $P = \text{const}$. Данная двухкомпонентная система в твердом состоянии не образует твердых растворов, а в жидком состоянии компоненты смешиваются неограниченно. На оси ординат откладывают значения температуры, на оси абсцисс – состав смеси, выраженный в массовых процентах. Весь отрезок AB составляет 100%. Состав каждой смеси может быть определен по оси абсцисс. Например, смесь 2 имеет состав 80% А (отрезок KB) и 20% В (отрезок AK). Кривые aE и bE , соответствующие температурам начала кристаллизации, называются линиями *ликвидуса*. Линии ликвидуса показывают состав расплава, находящегося в равновесии с кристаллами вещества А (или В) при данной температуре. Горизонтальная линия LM , проходящая через точку E , соответствующая температурам окончания кристаллизации, называется линией *солидуса*. Область, находящаяся выше aEb , отвечает однофазному жидкому расплаву, число степеней свободы в ней равно двум. В области aEL в равновесии находятся кристаллы вещества А и расплав, состав которого выражается точкой пересечения горизонтальной линии с кривой ликвидуса. Например, для охлаждения смеси 2 при температуре T_1 (точка r) состав равновесных фаз определяется точками t (кристаллы чистого вещества А) и s (расплав, содержащий ~45% вещества В). Массу каждой из фаз можно определить по *правилу рычага*:

$$\frac{m_{\text{расплава}}}{m_{A_{\text{ТВ}}}} = \frac{\text{отрезок } tr}{\text{отрезок } rs}. \quad (2.14)$$

В области bEM в равновесии находятся кристаллы вещества В и расплав. Точка E (*эвтектическая точка*) характеризуется одновременной кристаллизацией обоих компонентов, при этом в равновесии находятся три фазы (расплав и два твердых компо-

нента), и число степеней свободы равно нулю. Эвтектический сплав имеет самую низкую температуру плавления из всех возможных сплавов данной системы и, благодаря своей мелкозернистости, отличается особыми механическими свойствами по сравнению со сплавами другого состава этой системы. Ниже линии солидуса оба компонента находятся в твердом состоянии.

Для построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы фенола и нафталина методом термического анализа необходимо построить кривые охлаждения как чистых компонентов (фенола и нафталина), так и их смесей в различных соотношениях. Для построения этой диаграммы вполне достаточно использование нескольких смесей, составленных через 10% во всем возможном диапазоне изменения концентраций. Все смеси для выполнения работы приготовлены заранее и находятся в герметичных ампулах из нержавеющей стали. Содержание фенола в смеси в массовых процентах равно номеру ампулы, умноженному на 10. Каждую смесь необходимо нагреть до температуры, на несколько градусов превышающей температуру полного плавления смеси, чтобы исследуемая система находилась в виде расплава. Для нагревания ампул со смесями модуль «Термический анализ» имеет нагревательный элемент, предназначенный для одновременного нагревания нескольких ампул. Ампулы 0–2 требуется нагревать до 100°C, ампулы 3–5 – до 90°C, остальные – до 80°C. Далее необходимо провести постепенное охлаждение каждой ампулы с фиксированием значения температуры через определенные интервалы времени. Охлаждение ампул происходит в специальном измерительном блоке модуля. Для создания условий равномерного охлаждения ампулы обдуваются потоком воздуха. Скорость охлаждения ампул зависит от температуры воздуха в лаборатории, поэтому охлаждение до некоторой определенной температуры может занимать различное время. В связи с достаточно низкой температурой эвтектики изучаемой системы охлаждение следует проводить до температуры 25–26°C. В некоторых случаях возможно проявление переохлаждения расплава. В этом случае происходит временное понижение температуры ниже температуры фазового перехода с последующим некоторым ее

повышением. Особенно сильно явление переохлаждения проявляется в случае чистых веществ и эвтектической смеси.

Порядок выполнения работы

1. Включить контроллер и запустить программу управления УЛК. В окне программы управления активировать все шесть каналов измерения, включить нагреватель и установить его температуру (90°C), включить вентилятор. Установить в гнезда нагревателя ампулы 7–10. Контролировать температуру нагрева ампул можно с использованием пятого и шестого измерительных каналов. В окне «**Параметры измерения**» включить «**Автоматический режим**», установить параметры: «**Число измерений**» – 100, «**Интервал измерений**» – 20 с, «**Усреднение**» – выключено. Чтобы различать кривые охлаждения разных ампул, необходимо в качестве дополнительного параметра указать для каждой ампулы ее состав. Для этого необходимо включить флажок «**Использовать дополнительный параметр**», отключить флажок «**Общий**», ввести «**Размерность**» – «%» и ввести состав смеси (70, 80, 90 и 100) в ампулах в поля напротив каналов 1–4. После того как ампулы нагреются выше 80°C , переместить их в соответствующие гнезда 1–4 измерительного блока и начать «**Измерение**». В освободившиеся гнезда нагревателя поместить ампулы 3–6. Измерение продолжать до температуры $24\text{--}25^{\circ}\text{C}$ во всех ампулах.

2. Ввести дополнительные параметры для ампул 3–6. Повысить температуру нагревателя до 100°C . После того как ампулы нагреются выше 90°C , переместить их в соответствующие гнезда 1–4 измерительного блока и начать измерение. В освободившиеся гнезда нагревателя поместить ампулы 0–2. Измерение продолжать до температуры $24\text{--}25^{\circ}\text{C}$ во всех ампулах.

3. Ввести дополнительные параметры для ампул 0–2, установить «**Интервал измерений**» – 30 с. После того как ампулы нагреются выше 100°C , выключить нагреватель, переместить ампулы в гнезда измерительного блока и начать измерение. Измерение продолжать до температуры $24\text{--}25^{\circ}\text{C}$ во всех ампулах.

4. Построить кривые охлаждения – первичные графики зависимости температуры от времени для всех 11 ампул. Отметить на кривых охлаждения точки перегиба и температурные остановки с помощью инструмента «**Прицел**» (флажок «**Измерения на**

суммарный график» должен быть включен). На кривых для ампул 0 и 10 необходимо отметить по одной точке, отвечающей температурной остановке, для остальных ампул – по две точки (точку перегиба и температурную остановку, отвечающую эвтектике). Одна из промежуточных ампул имеет состав эвтектической смеси, поэтому на ее кривой охлаждения точка перегиба отсутствует. Если для каких-либо смесей наблюдается переохлаждение, необходимо экстраполировать точку максимума после переохлаждения с помощью горизонтальной линии (рис. 18), получившаяся точка пересечения укажет на начало фазового перехода.

5. Перейти на вкладку «Результат». Выбрать «Суммарный график» и ввести значения « $Y = y$ » и « $X = d$ » (d означает дополнительный параметр). В результате на суммарном графике будет построена диаграмма плавкости изучаемой системы.

6. Провести анализ построенной диаграммы плавкости: выделить основные элементы (линии ликвидуса и солидуса, гомогенные и гетерогенные области, эвтектическую точку) и рассчитать число степеней свободы в них, определить температуры плавления чистых компонентов и эвтектики, а также состав эвтектической смеси. Для ампулы, указанной преподавателем, определить: а) температуры начала и конца кристаллизации, б) состав фаз, находящихся в равновесии при 40°C , в) массовое соотношение этих фаз (с использованием правила рычага).

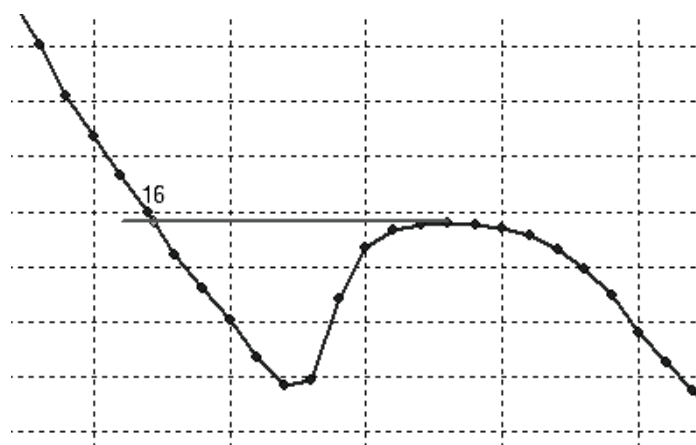


Рис. 18. Экстраполяция кривой с переохлаждением

Письменный отчет по работе должен содержать: название, цель работы, оборудование и реактивы, краткие теоретические

основы метода с расчетными формулами, три кривые охлаждения (чистого вещества, любой неэвтектической смеси и эвтектической смеси), диаграмму плавкости с ее анализом, выводы.

Контрольные вопросы

1. Фаза, компонент. Вычисление числа компонентов.
2. Правило фаз Гиббса и его применение к различным системам.
3. Диаграмма «температура – состав» для системы с эвтектикой. Физический смысл всех геометрических элементов диаграммы и вычисление числа степеней свободы в них.
4. Сущность термического анализа.

Раздел 3. Электропроводность растворов электролитов

Теоретическая часть

Способность веществ проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля называется *электрической проводимостью* (L). Это величина, обратная сопротивлению (R):

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l}, \quad (3.1)$$

где ρ – удельное сопротивление, Ом/м; S – площадь электродов, м²; l – расстояние между электродами, м.

Различают удельную и молярную электрическую проводимость растворов электролитов.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита (χ) – это проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1 м² и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Удельная электрическая проводимость является величиной, обратной удельному сопротивлению (ρ):

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{l}{S} = L\varphi. \quad (3.2)$$

Размерность величины удельной электропроводности $[\chi] = \text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1} = \text{См/м}$, где См – это обозначение единицы измерения электропроводности (Сименс). Часто пользуются традиционной размерностью удельной электропроводности $[\chi] = \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1} = \text{См/см}$.

Молярная электрическая проводимость (λ) – это электрическая проводимость объема раствора электролита, содержащего 1 моль растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Площадь электродов в этом случае должна быть такой, чтобы между ними мог поместиться объем раствора, содержащий 1 моль вещества:

$$\lambda = \frac{\chi}{C} \cdot 1000, \quad (3.3)$$

где χ – удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; C – молярная концентрация, моль/дм^3 . Размерность величины молярной электропроводности, вычисленной по уравнению (3.3), $[\lambda] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2/\text{моль} = \text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

Часто в литературе встречается термин «эквивалентная электропроводность», однако в настоящее время он не рекомендуется к использованию. Эквивалентная электропроводность – это электропроводность, отнесенная к 1 моль-эквивалента растворенного вещества.

Зависимость электропроводности от концентрации электролита имеет сложный характер. Для сильных электролитов удельная электропроводность с увеличением концентрации сначала возрастает. Но при дальнейшем увеличении концентрации ионов в растворе значительно возрастает электростатическое взаимодействие между ними и на кривой зависимости χ от C появляется максимум. Дальнейшее повышение концентрации электролита будет вызывать уменьшение χ , что объясняется снижением скорости движения ионов. Для слабых электролитов χ с повышением концентрации растет незначительно, но также проходит через максимум. Понижение χ вызвано уменьшением степени диссоциации слабого электролита с увеличением его концентрации.

Молярная электропроводность слабых и сильных электролитов растет с разведением. Это объясняется увеличением степени диссоциации электролита (для слабых электролитов) или увеличением подвижности ионов (для сильных электролитов). λ растворов сильных электролитов с разбавлением достигает предела, при котором она становится независимой от концентрации. Такая молярная электропроводность называется *электропроводностью при бесконечном разведении* (или *предельной молярной электропроводностью*) и обозначается λ^∞ . λ растворов слабых электролитов также растет с разбавлением, но предельное значение λ^∞ в большинстве случаев экспериментально установить нельзя.

Все сказанное выше касалось электропроводности водных растворов. Для электролитов с другими растворителями рассмот-

ренные закономерности сохраняются, но имеются и отступления от них, например, на кривых $\lambda - C$ часто наблюдается минимум.

Согласно закону Кольрауша, молярная электропроводность при бесконечном разведении обладает свойством аддитивности, т. е. она складывается из суммы подвижностей ионов:

$$\lambda^{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty}. \quad (3.4)$$

Подвижности ионов можно определить как произведение абсолютной скорости движения ионов (т. е. скорости, которой обладают ионы, двигающиеся в электрическом поле под влиянием градиента потенциала 1 В/см) на число Фарадея:

$$\lambda_{+} = V_{+} \cdot F \text{ и } \lambda_{-} = V_{-} \cdot F. \quad (3.5)$$

Подвижности ионов зависят от температуры, природы иона и природы растворителя.

Отношение молярной электропроводности слабого электролита при данной концентрации к предельной молярной электропроводности равно степени диссоциации слабого электролита:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}}. \quad (3.6)$$

Отношение молярной электропроводности сильного электролита при данной концентрации к предельной молярной электропроводности называется коэффициентом электропроводности f_{λ} и характеризует степень межионного взаимодействия:

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}} = \frac{\lambda_{+} + \lambda_{-}}{\lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty}}. \quad (3.7)$$

Величина f_{λ} при одной и той же концентрации электролита зависит от валентности ионов: для 1-1-валентных электролитов в растворе с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³ $f_{\lambda} = 0,8$; для 1-2-валентных $f_{\lambda} = 0,75$; для 2-2-валентных $f_{\lambda} = 0,4$. При разбавлении раствора с уменьшением тормозящего действия электростатических сил эти различия сглаживаются.

Удельная электропроводность электролитов увеличивается с повышением температуры. При повышении температуры на 1 К электропроводность возрастает примерно на 2%, что приводит к

необходимости применять термостаты при измерении электропроводности. Увеличение удельной электропроводности с температурой объясняется понижением вязкости раствора и уменьшением степени гидратации ионов.

Измерение электропроводности раствора

Кондуктометрические методы анализа основаны на измерении электропроводности исследуемых растворов. Определение электропроводности электролитов практически сводится к измерению их сопротивления. Для измерения сопротивления используют мостовую схему с питанием переменным током высокой частоты для устранения электролиза и поляризационных явлений. В УЛК «Химия» измерение электропроводности производится с помощью кондуктометрического датчика, представляющего собой две параллельные металлические пластины, который погружают в исследуемый раствор. Сопротивление раствора зависит от концентрации электролита, площади электродов и расстояния между ними. Вследствие того, что в переносе электричества участвует заметно больший объем раствора, чем тот, который заключен между электродами, уровень жидкости, которая заливается в измерительную ячейку, должен превышать край электродов и во всех измерениях должен сохраняться постоянным.

Удельная электропроводность связана с проводимостью раствора по уравнению (3.2). Постоянная сосуда ϕ в этом уравнении учитывает геометрические размеры электродов и объем раствора и имеет размерность см^{-1} . Для определения ϕ необходимо измерить проводимость раствора с известной удельной электропроводностью. Для этой цели используют 0,01 М раствор KCl, удельная электропроводность которого при разных температурах приведена в табл. 3.1. Определив величину L_{KCl} , рассчитывают ϕ по уравнению (3.2).

Таблица 3.1

Температура, °C	$\chi_{\text{KCl}} \cdot 10^4, \text{ См/см}$	Температура, °C	$\chi_{\text{KCl}} \cdot 10^4, \text{ См/см}$
0	7,76	20	12,78
14	11,21	22	13,32
16	11,73	24	13,86
18	12,25	26	14,41

Работа 1. Определение константы и степени диссоциации слабого электролита методом кондуктометрии

Цель работы

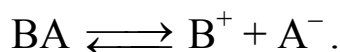
Исследовать электропроводность растворов слабого электролита и определить его константу диссоциации.

Оборудование и реактивы

1. УЛК «Химия» (центральный контроллер, модуль «Электрохимия» или «Термостат», термодатчик, кондуктометрический датчик, стакан на 50 см³).
2. 0,01 М раствор KCl;
3. Растворы слабых электролитов с концентрацией 0,01 М (уксусная кислота, муравьиная кислота, гидроксид аммония и др.);
4. Мерный цилиндр на 25 см³;
5. Пипетки на 10 и 20 см³;
6. Лабораторная посуда;
7. Дистиллированная вода.

Методическое обоснование работы

Согласно теории Аррениуса, электролиты при растворении диссоциируют на положительно и отрицательно заряженные ионы, которые переносят электрический ток. Электролиты при растворении могут диссоциировать на ионы полностью (сильные электролиты) или частично (слабые электролиты). Электропроводность слабых электролитов определяется, в основном, степенью диссоциации, зависящей от концентрации электролита и температуры. Процесс диссоциации бинарного электролита можно представить



Связь константы равновесия данной реакции, называемой константой диссоциации, со степенью диссоциации (α) и концентрацией (C) выражается законом разведения Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (3.8)$$

Величина константы диссоциации (K) зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры. Термодинамическая константа диссоциации, выраженная через активность ионов и молекул, не зависит от концентрации. Степень диссоциации уменьшается при возрастании концентрации раствора слабого электролита.

Степень и константа диссоциации слабого электролита могут быть определены методом измерения электропроводности. Для этого требуется экспериментально определить электропроводность растворов слабого электролита при различных его концентрациях. Вычислив λ по уравнению (3.3) и λ^∞ по уравнению (3.4), можно рассчитать степень диссоциации слабого электролита по уравнению (3.6) и по закону разведения Оствальда (3.8) вычислить константу диссоциации слабого электролита.

Подставив α из (3.6) в (3.8) и проведя преобразования, получаем:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^\infty} + \frac{1}{K(\lambda^\infty)^2} \lambda C. \quad (3.9)$$

Таким образом, имея зависимость молярной электропроводности от концентрации для слабого электролита, можно построить график в координатах $1/\lambda = f(\lambda C)$ и определить из уравнения полученной прямой значения λ^∞ и K .

Порядок выполнения работы

1. Включить контроллер и запустить программу управления УЛК. Подключить термодатчик и кондуктометрический датчик к соответствующим разъемам модуля «Электрохимия» или «Термостат». Для начала необходимо определить постоянную сосуда путем измерения электропроводности 0,01 М раствора KCl. В стакан на 50 см³ налить 20 см³ раствора хлорида калия, опустить в стакан датчики и убедиться, что они полностью погружены в раствор. В окне программы управления активировать соответствующие каналы измерения, при необходимости выключить мешалку. Для расчета постоянной сосуда необязательно нажимать кнопку «Измерение», достаточно записать установившееся значение электропроводности, которое находится в поле напротив названия соответствующего канала. После этого вылить раствор

хлорида калия и ополоснуть стакан и электроды дистиллированной водой. Рассчитать ϕ по уравнению (3.2).

2. В стакан на 50 см^3 налить 20 см^3 (объем отмерить пипеткой) исходного раствора слабого электролита и опустить в стакан датчики. В окне «Параметры измерения» отключить «Автоматический режим», установить параметры: «Интервал измерений» – 10 с, «Усреднение» – включено, в поле «Варьируемый параметр» ввести значение концентрации раствора и ее размерность. Провести измерение электропроводности раствора путем нажатия соответствующей кнопки. Результат занести в табл. 3.2.

Таблица 3.2

C , моль/дм ³	L , См	χ , См/см	λ , См·см ² /моль	α	K
0,01					
0,005					
...					

3. Разбавить раствор в два раза. Для этого из стакана отобрать 10 см^3 раствора и прилить 10 см^3 дистиллированной воды, выдержанной при той же температуре что и исследуемый раствор. Перемешать полученный раствор, включив мешалку на 1 минуту. Определить электропроводность полученного раствора (все измерения проводить в пределах одного эксперимента). Операцию последовательного разбавления повторить 4 раза, каждый раз измеряя электропроводность полученного раствора. Результаты занести в табл. 3.2.

4. Для каждой из концентраций раствора слабого электролита рассчитать удельную электрическую проводимость (χ_i) по уравнению (3.2), молярную электрическую проводимость (λ_i) – по уравнению (3.3), степень диссоциации электролита (α) в растворе – по уравнению (3.6) и константу диссоциации слабого электролита (K) – по уравнению (3.8). Молярную электрическую проводимость раствора электролита при бесконечном разведении (λ^∞) рассчитать по уравнению (3.4), взяв значения подвижностей ионов электролита в предельно разбавленном растворе (λ_+^∞ и λ_-^∞) из справочника. Все результаты расчета занести в табл. 3.2.

5. В данной работе требуется построить графики зависимости удельной и молярной электрической проводимости и степени диссоциации от концентрации электролита в растворе. Для этого необходимо сначала построить первичный график зависимости проводимости от варьируемого параметра (концентрации), а затем построить на его основе результирующие графики. Ниже приведены формулы преобразования координат для построения разных типов результирующих графиков (вместо переменных φ и λ^∞ необходимо подставить их численные значения):

График	Значение в поле «Y =»	Значение в поле «X =»
$\chi = f(C)$	$y^* \varphi / 1000$ [См/см]	x
$\lambda = f(C)$	$y^* \varphi / x$ [См·см ² /моль]	x
$\alpha = f(C)$	$y^* \varphi / x / \lambda^\infty$ [доли единицы]	x

Объяснить характер полученных зависимостей. Сделать вывод о зависимости или независимости константы диссоциации электролита от концентрации раствора и сравнить ее среднее значение со справочным.

6*. В соответствии с уравнением (3.9) построить график в координатах $1/\lambda = f(\lambda C)$ и определить из уравнения полученной прямой значения λ^∞ и K . Для построения требуемого результирующего графика необходимо ввести значения: «Y = $x/(y^* \varphi)$ » и «X = $y^* \varphi$ ». Для проведения прямой и определения ее коэффициентов воспользоваться кнопкой «Прямая линия по МНК». Сравнить найденное значение K со средним значением, определенным в п. 5, а также со справочным. Сравнить найденное значение λ^∞ с теоретическим.

В выводах по работе провести анализ построенных графиков и соответствие их теоретическим представлениям, обсудить возможные причины отклонения экспериментально найденного значения K от справочного.

Письменный отчет по работе должен содержать: название, цель работы, оборудование и реактивы, схему установки для проведения эксперимента, краткие теоретические основы метода с расчетными формулами, таблицу с результатами работы, графики зависимости удельной и молярной электрической проводимости

и степени диссоциации от концентрации электролита в растворе, график для расчета значений λ^∞ и K , выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Сильные и слабые электролиты. Закон Разведения Оствальда. Константа диссоциации.
2. Удельная и молярная электрическая проводимость, их зависимость от концентрации и температуры.
3. Абсолютные скорости движения ионов. Подвижности ионов. Закон Кольрауша.
4. Измерение электропроводности растворов. Постоянная сосуда.

Работа 2. Определение произведения растворимости малорастворимой соли методом кондуктометрии

Цель работы

Определить растворимость и произведение растворимости малорастворимой соли, используя данные, полученные методом кондуктометрии.

Оборудование и реактивы

1. УЛК «Химия» (центральный контроллер, модуль «Электрохимия» или «Термостат», термодатчик, кондуктометрический датчик, стакан на 50 см³);
2. 0,01 М раствор KCl;
3. Насыщенные растворы малорастворимых солей щелочно-земельных элементов (CaSO₄, CaCO₃, BaSO₄, BaCO₃ и др.);
4. Мерный цилиндр на 25 см³;
5. Лабораторная посуда;
6. Дистиллированная вода.

Методическое обоснование работы

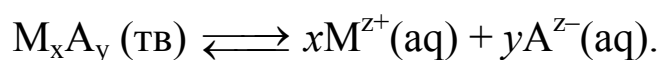
Растворимость соли C (моль/дм³) – это ее равновесная молярная концентрация в насыщенном растворе. В случае малорастворимой соли ее растворимость в единицах молярной концентрации можно рассчитать, измерив электрическую проводимость насыщенного раствора такой соли по уравнению:

$$C = \frac{1000}{\lambda} \chi_{\text{соли}}. \quad (3.10)$$

Молярная электрическая проводимость такого раствора (λ) практически равна молярной проводимости его при бесконечном разведении (λ^∞), вследствие малой концентрации электролита в растворе. Величину λ^∞ можно рассчитать по справочным данным, используя уравнение (3.4). Вместо удельной электрической проводимости соли ($\chi_{\text{соли}}$) используют разность ($\chi_{\text{р-ра}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}}$), так как проводимости воды ($\chi_{\text{H}_2\text{O}}$) и раствора ($\chi_{\text{р-ра}}$) в этом случае соизмеримы. Таким образом, определив величину λ^∞ и удельные электрические проводимости воды и раствора исследуемой соли, можно вычислить растворимость соли по уравнению:

$$C = \frac{1000(\chi_{\text{р-ра}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}})}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty}, \text{ моль/дм}^3. \quad (3.11)$$

Зная растворимость соли, определяют ее произведение растворимости (PP), то есть константу равновесия гетерогенной реакции растворения малорастворимой соли:



Константа равновесия такой реакции, называемая произведением растворимости соли, равна:

$$PP = a_+^x a_-^y, \quad (3.12)$$

где a_+ и a_- – активности катиона и аниона в растворе. Если в растворе отсутствуют электролиты, содержащие ионы исследуемой соли и практически полностью отсутствуют другие электролиты, то, учитывая малую растворимость соли, можно перейти от активностей компонентов к их концентрациям. Тогда из уравнения (3.12) получаем:

$$PP = [\text{M}^{z+}]^x [\text{A}^{z-}]^y. \quad (3.13)$$

Концентрации катионов и анионов равны: $[\text{M}^{z+}] = xC$ и $[\text{A}^{z-}] = yC$. Тогда получаем:

$$PP = C^{(x+y)} x^x y^y. \quad (3.14)$$

Таким образом, произведение растворимости малорастворимой соли определяется концентрацией насыщенного раствора этой соли и числом ее ионов в растворе. Например:

1. $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$; $x = 1; y = 1$; $PP = C^2 \cdot 1^1 \cdot 1^1 = C^2$.
2. $\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$; $x = 1; y = 1$; $PP = C^2 \cdot 1^1 \cdot 1^1 = C^2$.
3. $\text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$; $x = 1; y = 2$; $PP = C^3 \cdot 1^1 \cdot 2^2 = C^3$.
4. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$; $x=3; y=2$; $PP = C^5 \cdot 3^3 \cdot 2^2 = 108C^5$.

Порядок выполнения работы

1. Включить контроллер и запустить программу управления УЛК. Подключить термодатчик и кондуктометрический датчик к соответствующим разъемам модуля «Электрохимия» или «Термостат». Определить постоянную сосуда φ , как описано в работе 1.

2. Определить электропроводность дистиллированной воды. В стакан на 50 см^3 налить 20 см^3 дистиллированной воды и опустить в стакан датчики. Записать значение электропроводности из поля напротив названия соответствующего канала. Результат занести в табл. 3.3.

Таблица 3.3

№, раствор	L , см	χ , см/см	$\chi_{\text{соли}} = \chi_{\text{р-ра}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}}$, см/см	λ^∞ , см·см ² /моль	C , моль/дм ³	PP
1. Вода						
2. CaSO_4						
...						

3. Измерить электропроводность насыщенного раствора соли. Для этого раствор слегка взболтать; 20 см^3 мутного, но без осадка раствора перенести в измерительный сосуд. Дождавшись осветления раствора, произвести измерение его проводимости. Рассчитать удельную электропроводность соли по уравнению (3.2), растворимость соли – по уравнению (3.11) и произведение растворимости – по уравнению (3.14). Экспериментальные и расчетные данные занести в табл. 3.3.

4. Повторить п. 3 для каждого из насыщенных растворов солей. Полученные результаты сопоставить со справочными значениями произведений растворимости солей.

Письменный отчет по работе должен содержать: название, цель работы, оборудование и реактивы, схему установки для проведения эксперимента, краткие теоретические основы метода с расчетными формулами, таблицу с результатами работы, выводы по работе.

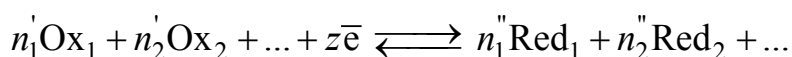
Контрольные вопросы

1. Произведение растворимости и его связь с растворимостью.
2. Удельная и молярная электрическая проводимость, их зависимость от концентрации и температуры.
3. Измерение электропроводности растворов. Постоянная сосуда.
4. Кондуктометрическое определение произведения растворимости.

Раздел 4. Электродвижущие силы

Теоретическая часть

В системах, состоящих из проводников первого рода (обладающих электронной проводимостью), находящихся в контакте с проводниками второго рода (обладающих ионной проводимостью), происходит взаимное превращение химической и электрической форм энергий. Такая система называется *электродом*. Проводники первого рода – это, как правило, металлы, проводники второго рода – электролиты. Перенос заряда через границу раздела фаз (электрический ток) в электроде осуществляется за счет электрохимической реакции. Между фазами электрода существует некий определенный скачок потенциала, обусловленный природой составляющих его компонентов, их концентрациями и значениями внешних термодинамических параметров. Возникновение *электродного потенциала* происходит в результате перехода заряженных частиц через границу раздела фаз, что вызвано стремлением системы к термодинамическому равновесию. Зависимость электродного потенциала от внутренних и внешних параметров выражается *уравнением Нернста*, которое для обратимой электродной реакции



можно записать в виде:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i a_{\text{Ox}_i}^{n_i'}}{\prod_i a_{\text{Red}_i}^{n_i''}}, \quad (4.1)$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал.

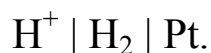
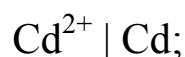
При записи уравнения Нернста для разных случаев необходимо соблюдать несколько правил, связанных с его применением для различных типов растворов и выбором стандартного состояния для чистых компонентов и растворителя:

1. Активности чистых компонентов, образующих отдельную фазу постоянного состава (как правило, это твердые вещества), принимаются равными единице;

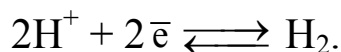
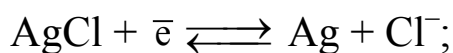
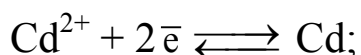
2. Активность растворителя принимается равной единице;

3. Вместо активностей газообразных веществ в уравнение входят относительные парциальные давления этих газов над раствором. Давление приводится относительно стандартного (101325 Па), эта величина является безразмерной и численно совпадает с парциальным давлением газа, выраженным в атмосферах.

При схематической записи электродов (полуэлементов) вещества, находящиеся в растворе (можно только потенциалопределяющие ионы), указываются слева от вертикальной черты, справа указываются вещества, образующие другую фазу, или материал электрода. Если в растворе находится несколько веществ, то они разделяются запятыми. Вещества, составляющие различные фазы, разделяются с помощью вертикальной черты. Например:



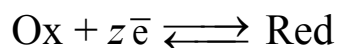
Уравнение электродной реакции записывается так, чтобы слева располагались вещества в окисленной форме и электроны, а справа – вещества в восстановленной форме:



Классификация электродов

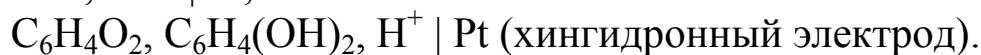
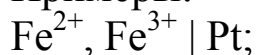
1. *Электроды нулевого рода* (окислительно-восстановительные электроды). Окислитель и восстановитель, как правило, находятся в растворе, а фаза проводника первого рода выполнена из инертного материала (например, Pt), которая выступает в качестве контакта и не участвует в электрохимической реакции:



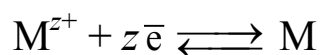
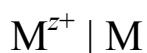


$$\varphi_{\text{Ox,Red|Pt}} = \varphi_{\text{Ox,Red|Pt}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} . \quad (4.2)$$

Примеры:



2. *Электроды первого рода* представляют собой металл (или неметалл) погруженный в раствор, содержащий ионы этого металла (или неметалла):



$$\varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}} = \varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}} . \quad (4.3)$$

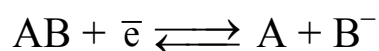
Металлическая фаза может быть выполнена не только из чистого вещества, но представлять собой сплав (раствор). Например, амальгамные электроды (амальгама – раствор металла в ртути):



$$\varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}} = \varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{M}(\text{Hg})}} , \quad (4.4)$$

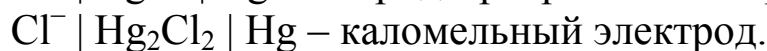
где $a_{\text{M}(\text{Hg})}$ – активность металла в амальгаме.

3. *Электроды второго рода* обратимы относительно аниона (B^-), образующего с потенциалопределяющим ионом (A^+) малорастворимое соединение (AB) и находящегося при этом в избытке:



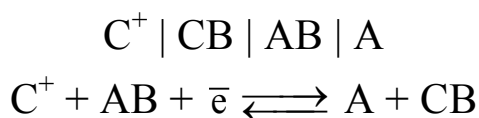
$$\varphi_{\text{B}^-|\text{AB}|\text{A}} = \varphi_{\text{B}^-|\text{AB}|\text{A}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AB}}}{a_{\text{A}} a_{\text{B}^-}} = \varphi_{\text{B}^-|\text{AB}|\text{A}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{B}^-} . \quad (4.5)$$

Примеры:



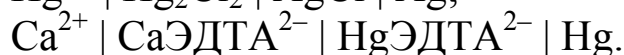
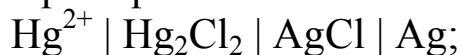
Электроды второго рода часто используются в лабораторной практике как электроды сравнения, это связано с надежностью их работы, хорошей воспроизводимостью потенциала и простотой изготовления.

4. *Электроды третьего рода* обратимы относительно избытка катиона (C^+), который образует с анионом (B^-) малорастворимое или комплексное соединение (CB), образующего, в свою очередь, с потенциалопределяющим ионом (A^+) малорастворимое или комплексное соединение (AB):



$$\varphi_{C^+|CB|AB|A} = \varphi_{C^+|CB|AB|A}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{AB}a_{C^+}}{a_A a_B} = \varphi_{C^+|CB|AB|A}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{C^+}. \quad (4.6)$$

Примеры:



5. *Газовые электроды* выделяют по признаку того, что один из участников окислительно-восстановительной пары находится в газовой фазе.

Примеры:



6. *Ион-селективные электроды* имеют специальные мембраны, способные пропускать специфические ионы. Они обратимы относительно этих ионов, находящихся в растворе. Представителями электродов этого класса являются фтор-селективный и стеклянный электроды. Стеклянный электрод изготавливается на основе мембран из специальных сортов стекла. Стеклянная мембрана разделяет внешний раствор, содержащий ионы водорода, и внутренний стандартный раствор соляной кислоты, в котором, в свою очередь, находится хлорид-серебряный электрод:



Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода:

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{ст}}^0 - \frac{2,303RT}{F} \text{pH}. \quad (4.7)$$

На использовании стеклянного электрода основан метод рН-метрии.

Из двух электродов может быть составлена электрохимическая цепь – *гальванический элемент*, в которой электрическая энергия вырабатывается за счет протекания электрохимических реакций на электродах. Отдельный электрод в гальваническом элементе иногда называют полуэлементом. При схематической записи электрохимической цепи левый электрод записывается в обратном порядке (вещества, находящиеся в растворе, указываются справа от вертикальной черты, слева указываются вещества, образующие другую фазу, или материал электрода), правый электрод записывается в обычном порядке согласно правилам схематической записи электродов. Растворы обоих электродов отделяются вертикальной пунктирной линией, если они контактируют друг с другом (диффузионный потенциал не устранен), или двумя сплошными вертикальными линиями, если диффузионный потенциал между растворами устранен (например, с помощью солевого мостика).

Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента при отсутствии диффузионного потенциала равна разности потенциалов положительного и отрицательного электродов:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- . \quad (4.8)$$

Примеры записи гальванических элементов:

1) $\text{Cd} \mid \text{CdCl}_2 \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$ – оба электрода имеют общий раствор.

2) $\text{Cd} \mid \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{NaCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$ – растворы электродов различны и имеют контакт между собой через мембрану (диффузионный потенциал не устранен).

3) $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HCl} \parallel \text{NaCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$ – растворы электродов различны и соединены между собой солевым мостиком (диффузионный потенциал устранен).

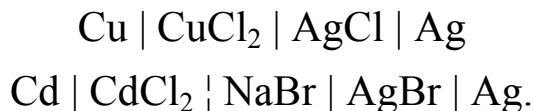
ЭДС гальванического элемента складывается из скачков потенциала на границе всех фаз образующих элемент. При этом в формировании ЭДС гальванического элемента участвуют не

только разницы потенциалов между фазами электродов, но и раз-
ница потенциалов между металлами образующими электроно-
проводящую фазу электродов – так называемый контактный по-
тенциал, а также разница потенциалов между фазами растворов
электродов – диффузионный потенциал. Диффузионный потен-
циал возникает на границе двух растворов из-за различных под-
вижностей ионов, содержащихся в электродных растворах и/или
их концентраций. Гальванический элемент может иметь общий
раствор электролита для обоих электродов, в этом случае диффу-
зионный потенциал будет отсутствовать. В других случаях при
проведении электрохимических измерений от диффузионного
потенциала стараются по возможности избавиться. Наиболее
простым способом является использование для соединения рас-
творов двух электродов солевого мостика, заполненного раство-
ром соли, катионы и анионы которой обладают приблизительно
одинаковыми подвижностями (KCl , KNO_3).

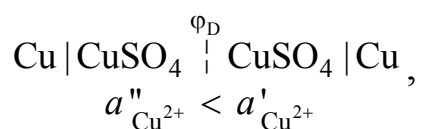
Контактный потенциал возникает в случае, когда электроно-
проводящие фазы электродов выполнены из различных металлов.
В связи с тем, что в настоящее время нет прямых эксперимен-
тальных и расчетных методов определения отдельных скачков
потенциала на границе раздела фаз в гальваническом элементе,
значение потенциала отдельных электродов приводят относи-
тельно *стандартного водородного электрода* (условная водо-
родная шкала потенциалов), потенциал которого принят за ноль
при всех температурах. Для определения электродного потенциа-
ла электрода составляется гальванический элемент из этого элек-
трода и стандартного водородного электрода – $\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}$ (актив-
ность иона водорода поддерживается равной единице и
парциальное давление водорода над раствором – 101325 Па).
Электродный потенциал определяется как ЭДС элемента, в кото-
ром слева расположен стандартный водородный электрод, а
справа – рассматриваемый электрод. Например, потенциал кад-
миевого электрода ($\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$) будет равен ЭДС элемента $\text{Pt} | \text{H}_2 |$
 $\text{H}^+ || \text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$. Разница между стандартными потенциалами элек-
тродов гальванического элемента называется стандартной ЭДС
данного гальванического элемента и обозначается E^0 .

Типы гальванических элементов

1. Химические цепи представляют собой элементы, составленные из электродов, на которых протекают различные электрохимические реакции. Например:



2. Концентрационные цепи представляют собой элементы, составленные из электродов, на которых протекают одинаковые химические реакции, но концентрации реагирующих веществ на электродах различны. Например:



где $a'_{\text{Cu}^{2+}}$ и $a''_{\text{Cu}^{2+}}$ – различные активности ионов меди на электродах, φ_D – диффузионный потенциал, возникающий на границе растворов. ЭДС концентрационного элемента без учета диффузионного потенциала равна:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'_{\text{Cu}^{2+}}}{a''_{\text{Cu}^{2+}}} . \quad (4.9)$$

ЭДС гальванического элемента определяется уравнением Нернста только в условиях обратимого протекания в нем процессов. Поэтому измерение ЭДС электрохимических цепей следует проводить в условиях, когда протекающий ток через элемент бесконечно мал. Для измерения ЭДС электрохимических цепей пользуются компенсационной схемой или потенциометрами с достаточно большим входным сопротивлением (сотни МОм).

ЭДС гальванического элемента связана с термодинамическими параметрами протекающей в элементе реакции следующими соотношениями:

$$\Delta G = -zFE \quad (4.10)$$

$$\Delta S = -zF \left(\frac{dE}{dT} \right)_P \quad (4.11)$$

$$\Delta H = -zFE + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right)_P. \quad (4.12)$$

Таким образом, измеряя ЭДС гальванического элемента при разных температурах и постоянном давлении, можно определить как изменение энтропии, так и изменение энтальпии соответствующей химической реакции.

Потенциометрия – метод исследования, в основе которого лежат термодинамические соотношения между ЭДС электрохимических цепей, с одной стороны, и физико-химическими параметрами растворов и химических реакций – с другой. Потенциометрию используют для определения рН растворов, констант гидролиза солей, констант диссоциации кислот и оснований, произведений растворимости малорастворимых соединений, констант устойчивости комплексов, коэффициентов активности ионов в растворах, термодинамических характеристик химических реакций и т. д.

Работа 1. Определение произведения растворимости малорастворимой соли методом потенциометрии

Цель работы

Определить произведение растворимости малорастворимых солей серебра методом потенциометрии.

Оборудование и реактивы

1. УЛК «Химия» (центральный контроллер, модуль «Электрохимия», термодатчик, два серебряных электрода, электролитический мостик, два стакана на 50 см³);
2. 0,01 М раствор AgNO₃;
3. 0,01 М раствор галогенида щелочного металла (KCl, KBr и т. п.);
4. Дистиллированная вода;
5. Две пипетки на 10 см³, лабораторная посуда.

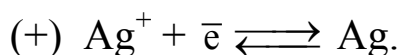
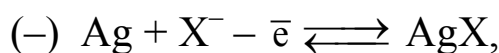
Методическое обоснование работы

Для определения произведения растворимости какого-либо галогенида серебра необходимо составить гальванический эле-

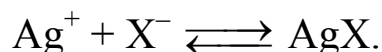
мент, в котором анодом является электрод II рода с осадком исследуемого соединения на электроде, а катодом служит электрод I рода:



где X – соответствующий галоген (Cl, Br или I). На электродах будут протекать следующие реакции:



Суммарная реакция, протекающая в электрохимическом элементе, соответствует реакции образования исследуемого малорастворимого соединения из ионов:



Запишем уравнения Нернста для этих электродов.

$$\varphi_- = \varphi_{\text{X}^-|\text{AgX}|\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{X}^-} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{PP_{\text{AgX}}}{a_{\text{X}^-}}$$

$$\varphi_+ = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+},$$

где a_{X^-} и a_{Ag^+} – активности галогенид-ионов и ионов серебра анода и катода соответственно. Выражение для ЭДС этого элемента будет

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{X}^-}}{PP_{\text{AgX}}}. \quad (4.13)$$

Таким образом, для определения произведения растворимости необходимо измерить ЭДС элемента при известных активностях иона серебра Ag^+ и аниона X^- .

Практически рассмотренный гальванический элемент составляют из двух частей, каждая из которых представляет собой соответствующий электрод. Электроды соединяются электролитическим мостиком, заполненным раствором KNO_3 с агар-агаром. Первоначально обе части элемента заполняют раствором AgNO_3 для того, чтобы проверить правильность приготовления электро-

дов. Затем раствор из одной части заменяют раствором галогенида (не промывая при этом стаканчик), и он приобретает свойства электрода второго рода. Для небольших концентраций ионов в растворе (менее 0,01 М) и отсутствии посторонних ионов можно принять активности ионов равными их концентрациям и проводить расчеты без учета коэффициентов активности.

Порядок выполнения работы

1. Перед проведением первого опыта поверхность серебряных электродов очистить лезвием от оксидов или сульфидов серебра, которые могли образоваться при хранении электродов. Вместо механической очистки можно обработать электрод концентрированным раствором аммиака (несколько минут).

2. Тщательно вымытые стаканчики на 50 см³ установить в штатив модуля и налить в каждый стаканчик примерно 20 см³ заранее приготовленного раствора нитрата серебра. Установить электролитический мостик и подключить серебряные электроды и один термодатчик. Электрод, устанавливаемый в левый стаканчик, необходимо подключить к пятому каналу, а другой – к общему контакту.

3. Включить контроллер и запустить программу управления УЛК. В окне программы управления активировать соответствующие каналы измерения, при необходимости выключить мешалку. Проверить значение ЭДС составленного гальванического элемента. Если значение ЭДС превышает по абсолютному значению 2 мВ, подготовку электродов повторяют (п. 1).

4. Из одного из стаканчиков вылить раствор нитрата серебра и, не промывая, пипеткой налить в него 20 см³ подготовленного раствора галогенида калия. В окне «Параметры измерения» отключить «Автоматический режим», установить параметры: «Интервал измерений» – 10 с, «Усреднение» – включено, в поле «Варьируемый параметр» ввести значение концентрации раствора галогенида и ее размерность. Нажать кнопку «Измерение», полученное значение ЭДС занести в табл. 4.1.

5. Произвести разбавление раствора галогенида в два раза. Для этого отобрать пипеткой 10 см³ раствора и поместить вместо него 10 см³ дистиллированной воды. Перемешать полученный раствор, включив мешалку на 1 минуту. Измерить ЭДС

гальванического элемента (все измерения проводить в пределах одного эксперимента). Операцию последовательного разбавления повторить 4 раза, каждый раз измеряя ЭДС. Результаты занести в табл. 4.1.

6. Провести расчет произведения растворимости для разных концентраций галогенид-иона по уравнению (4.13), усреднить полученное значение и сравнить с данными, приведенными в справочной литературе.

7*. В соответствии с уравнением (4.13) построить график в координатах $E = f(\ln a_{X^-})$ и определить из тангенса угла наклона полученной прямой среднее значение PP_{AgX} . Для этого необходимо сначала построить первичный график зависимости ЭДС от варьируемого параметра (концентрации), а затем построить на его основе результирующий график: «Y = y» и «X = ln(x)». Для проведения прямой и определения ее коэффициентов воспользоваться кнопкой «Прямая линия по МНК». Сравнить найденное значение PP_{AgX} со средним значением, определенным в п. 6, а также со справочным.

Таблица 4.1

C_{KX}, M	E, V	PP_{AgX}
0,01		
0,005		
...		

Письменный отчет по работе должен содержать: название, цель работы, оборудование и реактивы, схему установки для проведения эксперимента, краткие теоретические основы метода с расчетными формулами, таблицу значений C , E и PP_{AgX} , график в координатах $E = f(\ln a_{X^-})$, расчет величины PP_{AgX} из графика, выводы.

Контрольные вопросы

1. Электрод. Стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста.
2. Классификация электродов.
3. Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента.
4. Диффузионный потенциал и способы его устранения.
5. Произведение растворимости.

6. Потенциометрия. Потенциометрическое определение произведения растворимости.

7. Термодинамика гальванического элемента.

Работа 2. Определение среднего коэффициента активности электролита методом потенциометрии

Цель работы

Определить значения среднего коэффициента активности растворов соляной кислоты разных концентраций методом потенциометрии.

Оборудование и реактивы

1. УЛК «Химия» (центральный контроллер, модуль «Электрохимия» или «Термостат», термодатчик, стеклянный и серебряный электроды, стакан на 50 см³);
2. 0,1 М раствор соляной кислоты;
3. 0,01 М раствор AgNO₃;
4. Дистиллированная вода;
5. Две пипетки на 10 см³, лабораторная посуда.

Методическое обоснование работы

Для определения среднего коэффициента активности раствора соляной кислоты необходимо составить гальванический элемент, состоящий из хлоридсеребряного и стеклянного электродов:



ЭДС этого гальванического элемента будет равна

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

Учитывая, что $E^0 = \varphi_{\text{ст}}^0 - \varphi_{\text{ХСЭ}}^0$, получим

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = E^0 + \frac{2RT}{F} \ln a_{\text{HCl}} = E^0 + \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm} + \frac{2RT}{F} \ln C_{\text{HCl}}$$
$$E^0 = E - \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln C_{\text{HCl}}. \quad (4.14)$$

Для предельно разбавленного раствора

$$\lim_{\substack{C \rightarrow 0 \\ f_{\pm} \rightarrow 1}} \left(E - \frac{2RT}{F} \ln C_{\text{HCl}} \right) = \lim_{\substack{C \rightarrow 0 \\ f_{\pm} \rightarrow 1}} \left(E^0 + \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm} \right) = E^0. \quad (4.15)$$

Согласно теории Дебая – Хюккеля для разбавленных растворов должна наблюдаться прямолинейная зависимость в координатах $E - \frac{2RT}{F} \ln C_{\text{HCl}} = f(C_{\text{HCl}}^{1/2})$. Таким образом, экстраполируя зависимость до нулевой концентрации, можно определить значение стандартной ЭДС используемого гальванического элемента. Зная значение E^0 , можно рассчитать средний коэффициент активности раствора соляной кислоты, используя уравнение (4.14).

Порядок выполнения работы

1. Перед проведением первого опыта поверхность серебряных электродов очистить лезвием от оксидов или сульфидов серебра, которые могли образоваться при хранении электродов. Вместо механической очистки можно обработать электрод концентрированным раствором аммиака (несколько минут).

2. В тщательно вымытый стаканчик на 50 см³ поместить с помощью пипетки 20 см³ раствора соляной кислоты. В стаканчик внести несколько капель раствора нитрата серебра для создания раствора, насыщенного относительно ионов Ag⁺ (это необходимо для получения хлоридсеребряного электрода, обратимого относительно хлорид-ионов). Подключить термодатчик к первому каналу, стеклянный электрод – к пятому (модуль «Электрохимия») или третьему (модуль «Термостат») каналу и серебряный электрод – к общему контакту. Включить контроллер и запустить программу управления УЛК. В окне программы управления активировать соответствующие каналы измерения, при необходимости выключить мешалку.

3. В окне «Параметры измерения» отключить «Автоматический режим», установить параметры: «Интервал измерений» – 10 с, «Усреднение» – включено, в поле «Варьируемый параметр» ввести значение концентрации раствора соляной кислоты и ее размерность. После установления равновесия (3–5 минут) нажать кнопку «Измерение», полученное значение ЭДС занести в табл. 4.2.

4. Произвести разбавление раствора соляной кислоты в два раза. Для этого отобрать пипеткой 10 см^3 раствора и поместить вместо него 10 см^3 дистиллированной воды. Перемешать полученный раствор, включив мешалку на 1 минуту. После установления равновесия (3–5 минут) измерить ЭДС гальванического элемента (все измерения проводить в пределах одного эксперимента). Операцию последовательного разбавления повторить 4 раза, каждый раз измеряя ЭДС. Результаты занести в табл. 4.2.

5. Построить график в координатах $E - \frac{2RT}{F} \ln C_{\text{HCl}} = f(C_{\text{HCl}}^{1/2})$.

Для этого необходимо сначала построить первичный график зависимости ЭДС от варьируемого параметра (концентрации), а затем построить на его основе результирующий график: « $Y = y - a \cdot \ln(x)$ » и « $X = \sqrt{x}$ », где вместо a следует подставить численное значение выражения $2RT/F$. Для проведения прямой и определения ее коэффициентов воспользоваться кнопкой «Прямая линия по МНК». Определить из отсечения полученной прямой значение E^0 в соответствии с уравнением (4.15).

6. Вычислить значения $\ln f_{\pm}$ и f_{\pm} для различных концентраций раствора HCl по уравнению (4.14) и данные занести в табл. 4.2. Сравнить полученные значения с теоретическими, вычисленными по закону Дебая – Гюккеля.

Таблица 4.2

C_{HCl}, M	$E, \text{В}$	$\ln f_{\pm}$	f_{\pm}	$f_{\pm} \text{ теор}$
0,01				
0,005				
...				

Письменный отчет по работе должен содержать: название, цель работы, оборудование и реактивы, схему установки для проведения эксперимента, краткие теоретические основы метода с расчетными формулами, таблицу значений C , E и f_{\pm} , графическое определение E^0 , выводы.

Контрольные вопросы

1. Электрод. Стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста.

2. Классификация электродов.

3. Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента.
4. Активность. Коэффициент активности. Средний ионный коэффициент активности.
5. Потенциометрия. Потенциометрическое определение коэффициента активности.

Работа 3. Определение константы кислотности слабой кислоты методом потенциометрии

Цель работы

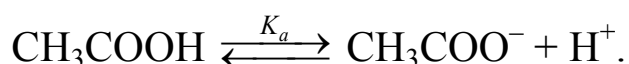
Определить константу диссоциации уксусной кислоты по закону разбавления Оствальда.

Оборудование и реактивы

1. УЛК «Химия» (центральный контроллер, модуль «Электрохимия» или «Термостат», термодатчик, стеклянный электрод, хлорсеребряный электрод, стакан на 100 см³);
2. 0,1 М раствор уксусной кислоты;
3. Мерные колбы на 100 см³.

Методическое обоснование работы

Для растворов слабых электролитов выполняется закон разбавления Оствальда. Так, для уксусной кислоты схема диссоциации описывается уравнением:



Степень диссоциации кислоты α связана с константой диссоциации кислоты по закону разведения Оствальда:

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (4.16)$$

Если принять, что $1 - \alpha \approx 1$, то получаем, что

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{C}}. \quad (4.17)$$

Так как концентрация ионов водорода в растворе слабой кислоты равна произведению молярной концентрации кислоты и

степени диссоциации, то величина pH раствора слабой кислоты связана с его концентрацией по уравнению:

$$pH = \frac{1}{2} \lg C - \frac{1}{2} \lg K_a. \quad (4.18)$$

Зная значение pH при заданной температуре и концентрацию уксусной кислоты, можно определить константу диссоциации. Для этого необходимо построить график в координатах $pH - \lg C$. Отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, равен $-\frac{1}{2} \lg K_a$.

Измерение pH растворов методом потенциометрии осуществляется при помощи электродов, потенциал которых зависит от активности иона водорода в растворе. Для этой цели наиболее часто в лабораторной практике применяется стеклянный электрод.

Стеклянный электрод – ион-селективный электрод, селективный по отношению к ионам водорода находящимся в растворе. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода следующим образом:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{ст}}^0 - b \cdot pH. \quad (4.19)$$

Для определения pH некоторого раствора составляют цепь из стеклянного электрода, погруженного в исследуемый раствор, и электрода сравнения, потенциал которого сохраняется постоянным в ходе эксперимента. В современной практике в качестве электрода сравнения обычно используется насыщенный хлорид-серебряный электрод (ХСЭ):

$\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{исследуемый раствор} \mid \text{стекло} \mid \text{HCl (0,1 M)} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}.$

Тогда мы можем записать ЭДС всей цепи

$$E = E_{\text{ст}} - E_{\text{ХСЭ}} = E_{\text{ст}}^0 - b \cdot pH - E_{\text{ХСЭ}}.$$

Следовательно, потенциал такого элемента будет линейно зависеть от значения pH . Зная потенциал элемента, содержащего раствор с известным значением pH , можно рассчитать значение всех постоянных величин, входящих в уравнение. В нашем слу-

чае – это стандартный потенциал стеклянного электрода и потенциал ХСЭ. Обозначим их разницу как E' и выразим через потенциал элемента и значение pH раствора:

$$E' = E_{\text{ст}}^0 - E_{\text{ХСЭ}} = E + b \cdot pH.$$

Экспериментально определив E' , мы сможем определить pH другого раствора, с неизвестным значением pH , по формуле

$$pH = \frac{E' - E}{b}. \quad (4.20)$$

Для экспериментального определения E' используют буферные растворы с известными значениями pH . Значения постоянных E' и b для используемых в работе электродов указываются преподавателем.

Применяемые для рН-метрии стеклянные электроды имеют линейную характеристику в довольно широких диапазонах температур и значений рН (от 0 до 12). В настоящее время измерение значений рН с помощью стеклянного электрода получило наибольшее распространение в лабораторной практике. Однако наряду с достоинствами он имеет и ряд недостатков. Главный его недостаток – это хрупкость (поэтому обращаться со стеклянным электродом следует предельно осторожно). Другим его недостатком является достаточно долгое установление равновесного значения потенциала (около пяти минут). Сопротивление стеклянного электрода достаточно велико (от десятков до сотен МОм), поэтому при работе с ним необходимо использовать потенциометры с высоким входным сопротивлением.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить серию растворов уксусной кислоты методом последовательного разбавления исходного 0,1 М раствора соответственно в 10, 100 и 1000 раз.

2. Включить контроллер и запустить программу управления УЛК. Подключить термодатчик, стеклянный и хлорсеребряный электроды к соответствующим разъемам. В окне программы управления активировать необходимые каналы измерения, при необходимости отключить мешалку.

3. Налить в стаканчик около 60 см^3 раствора кислоты с концентрацией $0,1 \text{ М}$. Погрузить в стакан электроды с термодатчиком. Шарик стеклянного электрода и носик хлорсеребряного должны быть полностью погружены в исследуемый раствор. Отверстие в верхней части хлорсеребряного электрода должно быть открыто.

4. В окне «Параметры измерения» отключить «Автоматический режим», установить параметры: «Интервал измерений» – 10 с , «Усреднение» – включено, в поле «Варьируемый параметр» ввести значение концентрации раствора соляной кислоты и ее размерность. После установления равновесия ($3\text{--}5$ минут) нажать кнопку «Измерение».

5. Повторить измерение pH для растворов с другими концентрациями (все измерения производить в рамках одного эксперимента). По окончании работы стеклянный электрод поместить в раствор соляной кислоты, а хлорсеребряный – в насыщенный раствор хлорида калия (предварительно закрыв отверстие в верхней части электрода).

6. После измерения pH для всех растворов в соответствии с уравнением (4.18) необходимо построить график зависимости pH от $\lg C$. Для этого необходимо сначала построить первичный график зависимости ЭДС от варьируемого параметра (концентрации), а затем построить на его основе результирующий график: « $Y = (E' - y)/b$ » и « $X = \log_{10}(x)$ », где вместо E' и b следует подставить численные значения соответствующих констант. Для проведения прямой и определения ее коэффициентов воспользоваться кнопкой «Прямая линия по МНК». Определить из отсечения полученной прямой значение K_a в соответствии с уравнением (4.18) и сравнить его со справочным.

Письменный отчет по работе должен содержать: название, цель работы, оборудование и реактивы, схему установки для проведения эксперимента, краткие теоретические основы метода с расчетными формулами, таблицу значений C , E и pH , график в координатах $pH - \lg C$, расчет величины K_a .

Контрольные вопросы

1. Электрод. Стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста.

2. Классификация электродов.
3. Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента.
4. Сильные и слабые электролиты. Закон Оствальда. Константа диссоциации.
5. Водородный показатель (рН). Потенциометрические методы определения рН.

Раздел 5. Кинетика химических реакций

Теоретическая часть

Химическая кинетика – это учение о скорости и механизмах химических реакций. Совокупность стадий, из которых складывается химическая реакция, называется *механизмом химической реакции*. Кинетика изучает влияние различных факторов (температуры, концентрации реагирующих веществ, давления, рН, наличия катализаторов и пр.) на скорость химической реакции.

Основным понятием химической кинетики является понятие скорости химической реакции. Под *скоростью химической реакции* понимают изменение количества реагирующих веществ в единицу времени в единице объема:

$$W = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \pm \frac{dC}{dt}, \quad (5.1)$$

где C – текущая концентрация исходного вещества или продукта, моль/дм³.

Основным постулатом химической кинетики является *закон действующих масс*: скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ к данному моменту времени в некоторых степенях (в простейшем случае равных стехиометрическим коэффициентам). Например, для реакции:



где k – коэффициент пропорциональности или константа скорости реакции.

Из выражения (5.2) видно, что константа скорости численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

Химические реакции можно классифицировать по молекулярности и по порядку реакции. *Молекулярность* определяется числом молекул, участвующих в элементарном акте реакции. Так, реакция « $A \rightarrow \text{продукты}$ » является мономолекулярной, реакция « $A + B \rightarrow \text{продукты}$ » или « $2A \rightarrow \text{продукты}$ » – бимолекулярной, а реакция « $A + B + C \rightarrow \text{продукты}$ » – тримолекулярной. Тримолекулярные реакции встречаются крайне редко, т. к. одновременное соударение трех молекул маловероятно. *Порядок реакции* определяется величиной показателя степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в уравнении закона действующих масс. Различают полный и частный порядок реакции. Каждый из показателей степеней при концентрации реагирующих веществ выражает *частный порядок* реакции. Сумма показателей степеней определяет *полный порядок* реакции. Некоторые реакции характеризуются нулевым порядком, т. е. их скорость оказывается постоянной величиной, не зависящей от концентрации реагента. Нулевым порядком характеризуются реакции, протекающие на границе раздела фаз, т. е. гетерогенные реакции.

Порядок и молекулярность не всегда совпадают. Так, бимолекулярная реакция может быть реакцией первого порядка, если одно из реагирующих веществ находится в избытке и его концентрация заметным образом не меняется. Такие реакции имеют место чаще всего в тех случаях, когда один из реагентов представляет собой растворитель, как это бывает в большинстве реакций гидролиза. Такие реакции называются псевдомономолекулярными.

Часто реакция протекает сложным путем, в несколько стадий, и тогда общая скорость реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии. Порядок реакции зависит от условий ее протекания. Меняя условия (концентрации или давление), можно изменить порядок. В связи с этим порядок реакции может быть и дробным, и нулевым. Константа скорости химических реакций вычисляется из опытных данных по кинетическим уравнениям.

Для реакции первого порядка кинетическое уравнение в соответствии с законом действующих масс имеет вид:

$$W = -\frac{dC}{dt} = kC,$$

или в интегральной форме:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt, \quad (5.3)$$

где C_0 – начальная концентрация исходного вещества; C – концентрация его к моменту времени t от начала реакции.

В присутствии катализатора скорость реакции изменяется. *Катализаторами* называются вещества, которые не расходуются в реакции (если и расходуются в промежуточных этапах, то полностью регенерируются по завершении реакции), но приводят к изменению ее скорости. Различают катализ *положительный* (при котором скорость реакции увеличивается), *отрицательный* (уменьшающий скорость реакции) и *автокатализ* (свойствами катализатора обладает один из продуктов реакции). Катализ по агрегатному состоянию веществ, участвующих в реакции, делят на гомогенный и гетерогенный. Если все взаимодействующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, то катализ называется *гомогенным*; если в разных фазах, то катализ *гетерогенный*. Встречается также *микроретерогенный* катализ. К нему относится большинство биологических катализаторов (ферменты).

Для многих гомогенных каталитических реакций

$$k = k_0 + k_K C_K, \quad (5.4)$$

где k – константа скорости в присутствии катализатора; k_0 – константа скорости при отсутствии катализатора; k_K – каталитический коэффициент; C_K – концентрация катализатора.

Катализаторы чувствительны и к наличию посторонних веществ, причем могут быть вещества, увеличивающие каталитическую активность катализатора (*промоторы*) и уменьшающие или совсем прекращающие его действие (*ингибиторы, каталитические яды*).

Скорость химических реакций с повышением температуры увеличивается. Зависимость скорости реакции от температуры описывается эмпирическим *правилом Вант-Гоффа*: при нагрева-

нии на 10 градусов константа скорости (скорость реакции) увеличивается в 2–4 раза, т. е.

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{W_{T+10}}{W_T} = 2 \div 4, \quad (5.5)$$

где γ – температурный коэффициент скорости реакции; k_{T+10} и k_T – константы скорости при температурах $T + 10$ и T соответственно. Определив γ , можно приблизительно рассчитать значение константы скорости в небольшом температурном интервале.

Более точная зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса, которое в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (5.6)$$

где k – константа скорости реакции; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; E – энергия активации реакции. При интегрировании получаем:

$$k = Ae^{\frac{E}{RT}}, \quad (5.7)$$

где A – эмпирическая постоянная, называемая предэкспоненциальным множителем.

Энергией активации реакции (E) называется минимальная избыточная энергия (в расчете на один моль), которой должны обладать реагирующие молекулы, чтобы столкновения между ними привели к реакции. Энергия активации наряду с константой скорости является одной из основных величин в химической кинетике. Энергия активации характеризует зависимость скорости реакции от температуры. Чем больше энергия активации, тем быстрее увеличивается с ростом температуры скорость реакции. Для разных реакций, имеющих близкие значения предэкспоненциального множителя A , константа скорости при данной температуре тем больше, чем меньше энергия активации.

Расчет энергии активации (Дж/моль) производится аналитически по уравнению Аррениуса на основе значений констант скорости при двух температурах:

$$E = \frac{T_1 T_2 \ln \frac{k_1}{k_2}}{T_2 - T_1}. \quad (5.8)$$

Энергию активации можно также рассчитать графически из тангенса угла наклона прямой в координатах $\ln k - 1/T$:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}. \quad (5.9)$$

Измерение скорости реакций основано на определении концентрации одного из реагирующих веществ через различные промежутки времени от начала реакции. Выбор вещества, концентрация которого контролируется в ходе реакции, диктуется соображениями удобства. Все методы определения концентраций, применяемые в кинетических измерениях, можно разделить на две группы.

1. Методы физико-химического анализа, основанные на изменении физических свойств смеси с изменением ее состава (например, определение концентрации по изменению показателя преломления, вязкости, электропроводности и т. п.).

2. Обычные методы аналитической химии (например, титрование).

Поскольку концентрации веществ по ходу реакции непрерывно меняются необходимо быстрое измерение (методы физико-химического анализа) либо торможение реакции в пробе, взятой для анализа.

Работа 1. Исследование кинетики щелочного гидролиза этилацетата в растворе

Цель работы

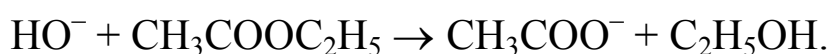
Исследование кинетики реакции гидроксид-ионов с этилацетатом в растворе в различных режимах ее проведения и определение константы скорости и энергии активации процесса.

Оборудование и реактивы

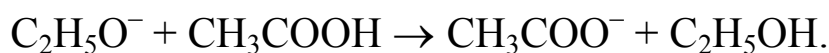
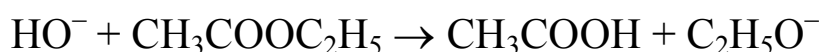
1. УЛК «Химия» (центральный контроллер, модуль «Термостат» или «Электрохимия», термодатчик, датчик электропроводности, стакан на 50 см³);
2. 0,01 М раствор гидроксида натрия;
3. Этилацетат;
4. Мерный цилиндр на 100 см³, пипетки на 1 и 5 см³.

Методическое обоснование работы

Щелочной гидролиз этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата) в водном растворе протекает по следующей схеме:



Механизм этой реакции состоит из двух последовательных стадий: замещения гидроксидом группы $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ и переноса протона образующейся уксусной кислоты:



Медленная первая стадия определяет скорость всего процесса.

Поскольку реакцию проводят в водных растворах, где исходный гидроксид натрия и образующийся ацетат натрия полностью диссоциированы, для контроля глубины превращения может быть использована электропроводность реакционной системы. Действительно, анионы OH^- количественно заменяются ацетат-анионами, имеющими значительно меньшую подвижность, т. е. в ходе реакции проводимость раствора должна уменьшаться.

Из теории растворов электролитов известно, что удельная электропроводность χ не является линейной функцией концентрации, однако в разбавленных растворах (0,01 моль/дм³ и ниже) эту функцию можно считать линейной. В таком случае для электропроводности реакционной смеси получим

$$\chi = \alpha_1[\text{OH}^-] + \alpha_2[\text{CH}_3\text{COO}^-],$$

а для ее значений в начале и после завершения реакции

$$\chi_0 = \alpha_1[\text{OH}^-]_0; \chi_\infty = \alpha_2[\text{OH}^-]_0.$$

Коэффициенты α_1 и α_2 определяются величинами предельной молярной электропроводности ионов OH^- , CH_3COO^- и Na^+ . Концентрация катионов Na^+ остается неизменной в ходе реакции, поэтому она не влияет на вид конечных уравнений. Этилацетат и этиловый спирт не вносят вклада в проводимость системы.

Используя уравнение материального баланса

$$[\text{OH}^-]_0 = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-],$$

получим окончательно

$$\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]_0} = \frac{\chi - \chi_\infty}{\chi_0 - \chi_\infty}.$$

Поскольку $\chi = L\phi$ (ϕ – константа сосуда), то в этом выражении можно заменить удельную электропроводность χ на электропроводность L :

$$\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]_0} = \frac{L - L_\infty}{L_0 - L_\infty}. \quad (5.10)$$

Для скорости бимолекулярной реакции справедливо выражение

$$-d[\text{A}]/dt = -d[\text{B}]/dt = k[\text{A}][\text{B}]. \quad (5.11)$$

В зависимости от соотношения начальных концентраций веществ А и В возможны три случая.

1. Если начальные концентрации исходных веществ одинаковы, то это равенство сохраняется в ходе всей реакции, что приводит к уравнению

$$-d[\text{A}]/dt = k[\text{A}]^2, \quad (5.12)$$

интегрированием которого получим зависимость концентрации реагентов от времени

$$\frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = 1 + k[\text{A}]_0 t. \quad (5.13)$$

Комбинируя теперь уравнения (5.10) и (5.13), приходим к соотношению

$$\frac{L_0 - L_\infty}{L - L_\infty} = 1 + k[A]_0 t, \quad (5.14)$$

которое можно представить в виде

$$\frac{1}{L - L_\infty} = \frac{1}{L_0 - L_\infty} + \frac{k[OH^-]_0}{L_0 - L_\infty} t, \quad (5.15)$$

откуда следует, что график зависимости $1/(L - L_\infty)$ от t должен быть прямой линией. Экспериментальное подтверждение этого факта может служить доказательством второго порядка изучаемой реакции. Параметры полученной прямой позволяют найти величину константы скорости при данной температуре.

Если реакция при данных условиях протекает достаточно медленно и определить величину L_∞ из эксперимента не удастся, то более удобно использовать линейную анаморфозу следующего вида:

$$L = L_\infty + \frac{1}{k[OH^-]_0} \frac{L_0 - L}{t}, \quad (5.16)$$

которую можно получить простым преобразованием уравнения (5.14). В этом случае график зависимости L от $(L_0 - L)/t$ также является прямой линией, наклон которой равен $1/(k[OH^-]_0)$, что дает возможность рассчитать k .

2. Если начальные концентрации исходных веществ различны, то кинетическое уравнение имеет вид

$$dx/dt = k([A]_0 - x)([B]_0 - x), \quad (5.17)$$

где x — количество каждого из веществ А и В, прореагировавших к моменту времени t . Интегральное кинетическое уравнение процесса имеет вид

$$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{[B]_0([A]_0 - x)}. \quad (5.18)$$

Данное уравнение представлено для случая, когда вещество В (в данной работе — этилацетат) присутствует в некотором избытке. Введем обозначение

$$P = \frac{[B]_0}{[A]_0} = \frac{[CH_3COOC_2H_5]_0}{[OH^-]_0},$$

тогда уравнение (5.18) можно представить в виде

$$kt = \frac{1}{(P-1)[OH^-]_0} \ln \frac{1 - x/P[OH^-]_0}{1 - x/[OH^-]_0}. \quad (5.19)$$

С учетом выражения (5.10) можно записать

$$\frac{x}{[OH^-]_0} = 1 - \frac{[OH^-]}{[OH^-]_0} = \frac{L_0 - L}{L_0 - L_\infty},$$

тогда уравнение (5.19) примет вид

$$kt = \frac{1}{(P-1)[OH^-]_0} \ln \frac{L + (P-1)L_0 - PL_\infty}{L - L_\infty},$$

или

$$\ln \frac{L + (P-1)L_0 - PL_\infty}{L - L_\infty} = (P-1)[OH^-]_0 kt. \quad (5.20)$$

В этом случае график зависимости $\ln \frac{L + (P-1)L_0 - PL_\infty}{L - L_\infty}$ от t является прямой линией с тангенсом угла наклона $(P-1)[OH^-]_0 k$, откуда можно рассчитать k . Уравнение (5.20) требует обязательного знания величины L_∞ . Соблюдение линейной зависимости служит доказательством второго порядка изучаемой реакции.

3. Если вещество В (этилацетат) присутствует в значительном (по меньшей мере, десятикратном) избытке по сравнению с веществом А, то расходом вещества В можно пренебречь и считать его концентрацию постоянной. В этом случае кинетика расхода вещества А описывается уравнением первого порядка

$$d[A]/dt = k[B]_0[A] = k'[A], \quad (5.21)$$

где $k' = k[B]_0$ – эффективная константа скорости (константа скорости псевдопервого порядка).

$$\ln [A]_0/[A] = k't. \quad (5.22)$$

С учетом выражения (5.10) получаем

$$\ln(L - L_{\infty}) = \ln(L_0 - L_{\infty}) - k't. \quad (5.23)$$

В этом случае график зависимости $\ln(L - L_{\infty})$ от t является прямой линией с тангенсом угла наклона, равным по модулю k' . Уравнение (5.23) требует обязательного знания величины L_{∞} . Соблюдение линейной зависимости служит доказательством первого порядка изучаемой реакции по иону ОН^- . Чтобы доказать первый порядок реакции по этилацетату, необходимо провести, как минимум, два эксперимента с различными концентрациями этилацетата, определить в них значения k' , а из них рассчитать значения k . Постоянство полученных значений k будет свидетельствовать о первом порядке реакции по этилацетату.

Определение константы скорости реакции тем или иным методом при нескольких температурах позволяет рассчитать энергию активации E и предэкспоненциальный множитель реакции A из графика в координатах $\ln k - 1/T$ в соответствии с уравнением (5.9). Погрешности в определении величин E и A главным образом зависят от ширины температурного интервала, в котором исследована функция $k(T)$.

При выполнении работы нет необходимости приготовления раствора этилацетата. Удобнее добавлять рассчитанный объем чистого этилацетата пипеткой в термостатированный раствор щелочи. Расчет объема чистого этилацетата производят по значению заданной его концентрации в опыте. Молярную концентрацию чистого этилацетата (моль/дм³) определяют по формуле

$$C = \frac{\rho \cdot 1000}{M}, \quad (5.24)$$

где ρ – плотность этилацетата (0,902 г/см³), M – молярная масса этилацетата.

Порядок выполнения работы

1. Кожух модуля «Термостат» наполнить дистиллированной водой (примерно 150 см³) и установить в него стакан с 50 см³ раствора NaOH (0,01 М). Термостат закрыть крышкой и подключить термодатчик и датчик электропроводности. Включить контроллер и запустить программу управления УЛК. Активировать

первый (термодатчик) и шестой (проводимость) измерительные каналы. Включить мешалку (скорость перемешивания – 5) и источник переменного напряжения. Включить термостат и установить заданное преподавателем значение температуры (возможно также проведение работы на модуле «Электрохимия» при комнатной температуре). Дождаться, пока значение температуры на термодатчике не станет постоянным (оно может отличаться на 1–2°C от заданного).

2. Первый эксперимент провести с десятикратным избытком этилацетата. Рассчитать объем этилацетата, который необходимо добавить к 50 см³ раствора NaOH для получения концентрации этилацетата 0,1 моль/дм³. В данном эксперименте необходимо проводить измерения электропроводности каждые 10 с. Для этого в окне «Параметры измерения» включить «Автоматический режим», установить параметры: «Число измерений» – 100, «Интервал измерений» – 10 с. Набрать пипеткой требуемый объем этилацетата, нажать кнопку «Измерение» и, после того как в новом окне появится первое измеренное значение электропроводности, добавить этилацетат. Начиная со второго измерения, электропроводность раствора станет уменьшаться. Измерение проводить, пока электропроводность раствора не станет постоянной. После этого необходимо построить графики зависимости температуры и проводимости от времени. По первому графику определяют среднее значение температуры в опыте. Точки второго графика используют для построения анаморфозы (результатирующего графика) в координатах уравнения (5.23): « $Y = \ln(y - L_{\infty})$ » и « $X = x$ », где вместо L_{∞} следует подставить значение, на 0,001 мСм меньшее конечного значения электропроводности. Из графика находят k' и рассчитывают k .

3. Второй эксперимент провести, увеличив концентрацию этилацетата по сравнению с первым экспериментом в два раза (0,2 М). Измерения электропроводности проводить каждые 10 с. Эксперимент проводить, как описано в п. 2. Определить k' и рассчитать k . Сравнить со значением k в первом эксперименте.

4. Третий эксперимент провести с равными концентрациями щелочи и этилацетата (0,01 М). Измерения электропроводности проводить каждые 20 с в течение всего промежутка времени.

Эксперимент проводить, как описано в п. 2. Построить анаморфозу в координатах уравнения (5.16), из которой определить k . При построении анаморфозы использовать следующие формулы для преобразования координат: « $Y = y$ » и « $X = (L_0 - y)/x$ », где вместо L_0 следует подставить значение электропроводности в начальный момент времени.

5. Четвертый эксперимент провести с небольшим избытком этилацетата (0,02–0,03 М). Измерения электропроводности проводить каждые 20 с в течение всего промежутка времени. Эксперимент проводить, как описано в п. 2. Если значение электропроводности в конце эксперимента не установилось постоянным, добавить еще 0,5 см³ этилацетата и измерить электропроводность через 5 мин. Полученное значение использовать в качестве L_∞ . Построить анаморфозу в координатах уравнения (5.20), из которой определить k . При построении анаморфозы использовать следующие формулы для преобразования координат: « $Y = \ln((y + (P - 1) \cdot L_0 - PL_\infty)/(L - L_\infty))$ » и « $X = x$ », где вместо L_0 , L_∞ и P следует подставить соответствующие численные значения.

6. Полученные во всех экспериментах значения k свести в единую таблицу с указанием условий проведения эксперимента. Рассчитать среднее значение k и погрешность в определении k в каждом эксперименте.

7. Используя значения k , полученные при трех различных температурах, графическим способом определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель для изучаемой реакции.

Письменный отчет по работе должен содержать: название, цель работы, оборудование и реактивы, схему установки для проведения эксперимента, краткие теоретические основы метода с расчетными формулами, графики изменения электропроводности с соответствующими анаморфозами для всех экспериментов, таблицу рассчитанных констант скорости в различных экспериментах, таблицу и график для расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Контрольные вопросы

1. Скорость химических реакций. Средняя и истинная скорость.

2. Закон действующих масс. Константа скорости. Влияние различных факторов на константу скорости.

3. Молекулярность и порядок реакции. Псевдомономолекулярные реакции.

4. Вывод кинетических уравнений реакций различных порядков. Размерность константы скорости. Период полураспада.

5. Правило Вант-Гоффа. Температурный коэффициент.

6. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.

Работа 2. Исследование кинетики гомогенной каталитической реакции окисления иодид-иона пероксидом водорода

Цель работы

Исследование кинетики реакции окисления иодид-иона пероксидом водорода в отсутствие и присутствии катализатора, определение констант скоростей и энергии активации процесса.

Оборудование и реактивы

1. УЛК «Химия» (центральный контроллер, модуль «Термостат» или «Электрохимия», термодатчик, датчик электропроводности, стакан на 50 см³);

2. Раствор с содержанием 0,002 М KI и 0,0025 н. H₂SO₄;

3. Концентрированный раствор пероксида водорода;

4. 0,001 М раствор молибдата аммония;

5. Мерный цилиндр на 100 см³, пипетки на 1 и 2 см³;

6. Дистиллированная вода.

Методическое обоснование работы

Окисление иодид-иона пероксидом водорода в кислой среде протекает по уравнению:



Данная реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка

$$-d[\Gamma^{-}]/dt = k[\Gamma^{-}][\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (5.25)$$

При большом избытке пероксида водорода кинетика расходования иодид-иона описывается уравнением первого порядка

$$-d[\Gamma]/dt = k[\text{H}_2\text{O}_2]_0[\Gamma] = k'[\Gamma], \quad (5.26)$$

где $k' = k[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ – константа скорости псевдопервого порядка. Интегральное уравнение изменения концентрации иодид-иона имеет вид:

$$\ln [\Gamma]_0/[\Gamma] = k't. \quad (5.27)$$

Для контроля глубины превращения в данной работе используется электропроводность реакционной системы. Как было показано в работе № 1, уравнение (5.27) можно привести к виду

$$\ln(L - L_\infty) = \ln(L_0 - L_\infty) - k't \quad (5.28)$$

и из тангенса угла наклона прямой в координатах $\ln(L - L_\infty) - t$ определить k' . Уравнение (5.28) требует обязательного знания величины L_∞ . Соблюдение линейной зависимости служит доказательством первого порядка изучаемой реакции по иону Γ .

Окисление иодид-иона пероксидом водорода ускоряется в присутствии молибдата аммония. Эта гомогенная каталитическая реакция также описывается уравнением второго порядка (5.25), однако константа скорости k в этом случае является эффективной и зависит от концентрации катализатора по уравнению (5.4). Для определения каталитического коэффициента требуется провести несколько экспериментов при различных концентрациях катализатора и построить зависимость $(k - k_0)$ от C_K . Тангенс угла наклона полученной прямой будет равен k_K .

Определив величины k_0 и k_K при нескольких температурах, можно рассчитать энергию активации E_0 некаталитической реакции из графика в координатах $\ln k_0 - 1/T$ и энергию активации E_K каталитической реакции из графика в координатах $\ln k_K - 1/T$ в соответствии с уравнением (5.9).

В данной работе к термостатированному подкисленному раствору иодида калия пипеткой добавляется концентрированный водный раствор пероксида водорода. Расчет концентрации H_2O_2 в опыте производят по закону разбавления. Молярную концентрацию H_2O_2 (моль/дм³) в исходном концентрированном растворе определяют по формуле

$$C = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 1000}{M}, \quad (5.29)$$

где ω – массовая доля H_2O_2 в концентрированном растворе, ρ – плотность концентрированного раствора, M – молярная масса H_2O_2 . Значения ω и ρ указываются преподавателем.

Порядок выполнения работы

1. Кожух модуля «Термостат» наполнить дистиллированной водой (примерно 150 см^3) и установить в него стакан с 50 см^3 раствора с содержанием $0,002 \text{ М KI}$ и $0,0025 \text{ н. H}_2\text{SO}_4$. Термостат закрыть крышкой и подключить термодатчик и датчик электропроводности. Включить контроллер и запустить программу управления УЛК. Активировать первый (термодатчик) и шестой (проводимость) измерительные каналы. Включить мешалку (скорость перемешивания – 5) и источник переменного напряжения. Включить термостат и установить заданное преподавателем значение температуры (возможно также проведение работы на модуле «Электрохимия» при комнатной температуре). Дождаться, пока значение температуры на термодатчике не станет постоянным (оно может отличаться на $1\text{--}2^\circ\text{C}$ от заданного).

2. Первый эксперимент провести в отсутствии катализатора. В окне «Параметры измерения» включить «Автоматический режим», установить параметры: «Число измерений» – 100, «Интервал измерений» – 30 с. Набрать пипеткой $0,2 \text{ см}^3$ раствора H_2O_2 , нажать кнопку «Измерение» и, после того как в новом окне появится первое измеренное значение электропроводности, прилить пероксид водорода. Начиная со второго измерения электропроводность раствора начнет уменьшаться. Измерение проводить, пока электропроводность раствора не станет постоянной. Если за время эксперимента этого не произошло, добавить еще 1 см^3 раствора H_2O_2 и измерить электропроводность через 5 мин. Полученное значение использовать в качестве L_∞ . После этого необходимо построить графики зависимости температуры и проводимости от времени. По первому графику определяют среднее значение температуры в опыте. Точки второго графика используют для построения анаморфозы (результатирующего графика) в координатах уравнения (5.23): « $Y = \ln(y - L_\infty)$ » и « $X = x$ », где

вместо L_{∞} следует подставить значение, на 0,001 мСм меньшее конечного значения электропроводности. Из графика находят k' и рассчитывают k_0 .

3. Последующие эксперименты провести в присутствии катализатора молибдата аммония (раствор катализатора прибавляется перед внесением раствора H_2O_2). Объемы раствора молибдата аммония указываются преподавателем. Измерения электропроводности проводить через 10–20 с. Эксперименты проводить, как описано в п. 2. Графически определить k' и рассчитать k . Результаты занести в табл. 5.1.

Таблица 5.1

$V_K, \text{см}^3$	$C_K, \text{моль/дм}^3$	$k', \text{с}^{-1}$	$k, \text{с}^{-1}$
0	0	...	$k_0 = \dots$
...

4. Построить график зависимости $(k - k_0)$ от C_K и определить каталитический коэффициент из тангенса угла наклона прямой.

5. Используя значения k_0 и k_K , полученные при трех различных температурах, графически определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель для некаталитической и каталитической реакций. Сравнить энергии активации некаталитической и каталитической реакций.

Письменный отчет по работе должен содержать: название, цель работы, оборудование и реактивы, схему установки для проведения эксперимента, краткие теоретические основы метода с расчетными формулами, графики изменения электропроводности с соответствующими анаморфозами для всех экспериментов, таблицу рассчитанных констант скоростей в различных экспериментах, графики расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя для некаталитической и каталитической реакций.

Контрольные вопросы

1. Скорость химических реакций. Средняя и истинная скорость.
2. Закон действующих масс. Константа скорости. Влияние различных факторов на константу скорости.
3. Катализ. Виды катализа.
4. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.

Работа 3. Влияние температуры на активность каталазы

Цель работы

Определение энергии активации реакции диссоциации перекиси водорода под действием фермента каталазы.

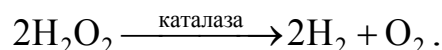
Оборудование и реактивы

1. Газометрический прибор;
2. Водяная баня с плиткой;
3. Перекись водорода;
4. Сахароза;
5. Пипетки на 10 и 20 см³;
6. Свежие пекарские дрожжи и растения.

Методическое обоснование работы

Каталаза встречается во многих клетках млекопитающих, в том числе в эритроцитах, в клетках печени. Обнаружена она также в больших количествах в листьях растений, у некоторых бактерий. Одна из функций каталазы – защита других белков от разрушения под действием образующейся в организме перекиси водорода. Каталаза эритроцитов защищает гемоглобин от перекиси водорода. При нормальных условиях внутри живых клеток образуется некоторое количество перекиси водорода. Образцы каталазы, полученные из клеток различных типов или даже из клеток одного типа, но от разных особей, различаются между собой. Различия касаются белковой части молекулы, т. е. апафермента, и проявляются в таких признаках, как молекулярный вес, форма молекул и активность. Все каталазы содержат одну и ту же простетическую группу, так называемый гем, который входит в состав гемоглобина, моноглобина и цитохрома. Гем представляет собой хелатное соединение, в котором атом железа соединен с тетрапиррольной (порфириновой) кольцевой структурой.

Активность каталазы определяют по выделению кислорода:



Газометрический прибор для определения объема выделившегося кислорода представлен на рис. 19.

Порядок выполнения работы

Задание 1. Влияние температуры на активность каталазы дрожжевых клеток

Берут навеску (1–2 г) пекарских дрожжей и помещают в 50 см³ 8%-го раствора сахарозы при комнатной температуре. Через 30–40 мин после того как дрожжи будут тщательно размешаны и взболтаны, 10 см³ взвеси дрожжей помещают в каталазник, находящийся в водяной бане при первоначальной температуре T_1 . Одновременно в каталазник помещают стаканчик с 1,5–2 см³ 3%-го раствора H_2O_2 . Колбу-каталазник плотно закрывают пробкой (для лучшей герметичности пробку можно слегка смазать вазелином). Открывают кран 4 и с помощью груши отсасывают воздух до тех пор, пока столб воды в бюретке не поднимется до нулевой метки. Затем закрывают кран 4 и определяют герметичность всей системы газометрического прибора. Убедившись в герметичности, взбалтывают содержимое каталазника в течение 5–10 с, смешивая H_2O_2 с взвесью дрожжевых клеток. Каталазник помещают в водяную баню и через 3 мин снимают показания выделившегося O_2 по бюретке в см³. По прошествии 3 мин каталазник с содержимым вновь встряхивают 5–10 с, а по истечении второго 3-минутного интервала вновь снимают показания прибора по делениям бюретки уже за 6 мин, и эту операцию повторяют пять раз в течение первых 15 минут.

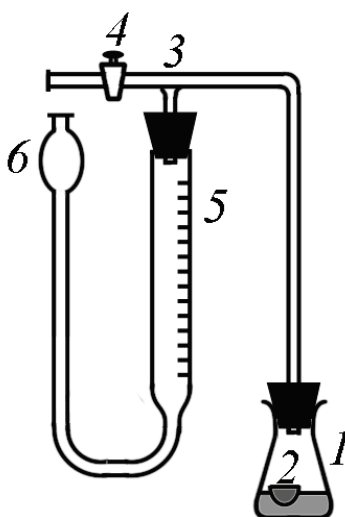


Рис. 19. Газометрический прибор:

1 – каталазник; 2 – вставная склянка для перекиси водорода; 3 – тройник;
4 – винтовой зажим или кран; 5 – бюретка с делениями; 6 – стеклянная груша

Подобную операцию и в той же последовательности проводят при температуре T_2 , которая отличается от T_1 на 10 К в сторону увеличения или уменьшения. Для каждой температуры (T_1 и T_2) проводят по три повторности, строго соблюдая постоянными навеску дрожжей, объем 8%-го раствора сахарозы и объем H_2O_2 . Полученные результаты заносят в табл. 5.2. На основании табличных данных строят график изменения объема образовавшегося кислорода во времени для обеих температур. Рассчитывают согласно формулам (5.5) и (5.8) температурный коэффициент и энергию активации данной реакции.

Таблица 5.2

№ п.п.	Материал	Температура, К	Объем выделившегося O_2 (см^3) за время τ (мин) от начала реакции						
			0	3	6	9	12	15	18 ...
1	Дрожжи + + H_2O_2								

Задание 2. Влияние температуры на активность каталазы растительных объектов

Работу проводят на газометрическом приборе (рис. 19) с растительным объектом. Листья комнатных растений (3–4 г) тщательно растирают в ступке стеклянным пестиком с 1–2 г мела. Количественно переносят в стеклянную колбу и добавляют 40 см^3 0,85%-го раствора NaCl . После инкубации при изучаемой температуре T_1 берут 10 см^3 взвеси и помещают в каталазник, в котором находится стаканчик с 1,5–2 см^3 3%-го раствора H_2O_2 . Дальнейшие манипуляции производят в той же последовательности, что и с дрожжевыми клетками (задание 1). Подобную операцию и в той же последовательности проводят при температуре T_2 , которая отличается от T_1 на 10 К в сторону увеличения или уменьшения. Для каждой температуры (T_1 и T_2) проводят по три повторности, строго соблюдая постоянными навеску растительного объекта, мела, объем 0,85%-го раствора NaCl и объем H_2O_2 . Полученные результаты заносят в таблицу 5.2. Строят график изменения объема образовавшегося кислорода во времени для обеих температур, рассчитывают температурный коэффициент и энергию активации по формулам (5.5) и (5.8).

Контрольные вопросы

1. Скорость химических реакций. Средняя и истинная скорость.
2. Закон действующих масс. Константа скорости. Влияние различных факторов на константу скорости.
3. Правило Вант-Гоффа. Температурный коэффициент.
4. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.
5. Катализ. Виды катализа. Ферментативный катализ.

Список литературы

1. Николаев, Л. А. Физическая химия: учебник / Л. А. Николаев. – М.: Высш. школа, 1979. – 371 с.
2. Киреев, В. А. Курс физической химии / В. А. Киреев. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 775 с.
3. Горшков, В. И. Физическая химия: учебник / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 263 с.
4. Кузнецов, В. В. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие / В. В. Кузнецов, В. Ф. Усть-Качкинцев. – М.: Высш. школа, 1976. – 277 с.
5. Фичини, Ж. Основы физической химии / Ж. Фичини и др. – М.: Мир, 1972. – 308 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. Т. Мищенко, Н. Л. Равделя. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Учебно-лабораторный комплекс «Химия»	3
Устройство УЛК.....	3
Управление УЛК при помощи компьютера.....	6
Раздел 1. Термохимия	14
Теоретическая часть.....	14
Работа 1. Определение интегральной теплоты растворения соли и теплоты образования кристаллогидрата	20
Работа 2. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и теплоты диссоциации слабой кислоты.....	24
Раздел 2. Фазовые равновесия в гетерогенных системах	28
Теоретическая часть.....	28
Работа 1. Исследование перегонки бинарных растворов	33
Работа 2. Определение коэффициента распределения	41
Работа 3. Термический анализ	45
Раздел 3. Электропроводность растворов электролитов.....	52
Теоретическая часть.....	52
Работа 1. Определение константы и степени диссоциации слабого электролита методом кондуктометрии	56
Работа 2. Определение произведения растворимости малорастворимой соли методом кондуктометрии	60
Раздел 4. Электродвижущие силы	64
Теоретическая часть.....	64
Работа 1. Определение произведения растворимости малорастворимой соли методом потенциометрии	71
Работа 2. Определение среднего коэффициента активности электролита методом потенциометрии.....	75

Работа 3. Определение константы кислотности слабой кислоты методом потенциометрии	78
Раздел 5. Кинетика химических реакций.....	82
Теоретическая часть.....	82
Работа 1. Исследование кинетики щелочного гидролиза этилацетата в растворе	86
Работа 2. Исследование кинетики гомогенной каталитической реакции окисления иодид-иона пероксидом водорода	94
Работа 3. Влияние температуры на активность каталазы	98
Список литературы.....	101

Учебное издание

Физическая химия

*Методические указания
к лабораторному практикуму*

Составители:

Гробов Алексей Михайлович
Казин Вячеслав Николаевич
Плисс Евгений Моисеевич
Сирик Андрей Владимирович
Тихонов Иван Викторович

Редактор, корректор М. В. Никулина
Верстка И. Н. Иванова

Подписано в печать 09.04.10. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бум. офсетная. Гарнитура "Times New Roman".
Усл. печ. л. 6,04. Уч.-изд. л. 4,59.
Тираж 150 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен в редакционно-издательском отделе
Ярославского государственного университета
им. П. Г. Демидова.

Отпечатано на ризографе.

Ярославский государственный университет
им. П. Г. Демидова.
150000, Ярославль, ул. Советская, 14.

Физическая химия

*Методические указания
к лабораторному практикуму*