

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА И
ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ГРОДНЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химии

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
(для проведения лабораторных занятий)

для студентов инженерно-технического факультета



Гродно 2008

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА И
ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ГРОДНЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химии

**ПРАКТИКУМ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
(для проведения лабораторных занятий)

для студентов инженерно-технического факультета

Гродно 2008

УДК 544 (076.5)

ББК 24.5 Я73

П 69

Автор: Валентюкевич О. И.

Рецензенты: кандидат технических наук, доцент Апанович З.В.,
кандидат химических наук, доцент Кондаков В.И.

П-69 Практикум по физической химии: учеб.-мет.
пособие / О. И. Валентюкевич.- Гродно: ГГАУ, 2008 –
88с.

Данное пособие предназначено для студентов технологических специальностей аграрного университета. Целью данного пособия является оказание помощи в изучении теоретического материала, а также выработка навыков экспериментальной работы.

УДК
ББК

Рекомендовано учебно-методической комиссией
инженерно-технического факультета УО «ГГАУ»
(Протокол № 6 от 15.02.2008г.).

© О.И. Валентюкевич, 2008
© «ГГАУ», 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное пособие предназначено для студентов технологических специальностей аграрного университета.

Цель практикума – закрепить знания теоретических основ физической химии и привить студентам навыки экспериментальной работы.

В пособии приведено описание 8 работ относящихся к 7 разделам физической химии: «Термохимия», «Химическое равновесие», «Разбавленные растворы. Растворы жидкостей в жидкостях. Равновесие жидкость-пар», «Растворы электролитов», «Электропроводность растворов электролитов», «Электрохимия» и «Кинетика гомогенных химических реакций». Во всех разделах даётся теоретический обзор, изложенный кратко и в доступной форме с формулировкой основных понятий и законов, что должно способствовать облегчению изучения материала студентами.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Раздел 1.	7
Термохимия.....	
Раздел 2. Химическое равновесие	15
Раздел 3. Разбавленные растворы. Растворы жидкостей в жидкостях. Равновесие жидкость-пар	24
Раздел 4. Растворы электролитов	37
Раздел 5. Электропроводность растворов электролитов	46
Раздел 6. Электрохимия	59
Раздел 7. Кинетика гомогенных химических реакций	72
.....	

РАЗДЕЛ 1. ТЕРМОХИМИЯ

Работа № 1. Определение теплоты растворения и гидратообразования соли

Цель работы. 1. Ознакомиться с калориметрическим методом измерения тепловых эффектов. 2. Определить теплоту растворения соли. 3. Определить теплоту образования кристаллогидратов из безводной соли.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

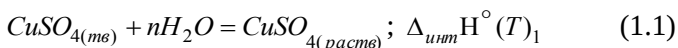
При растворении соли в воде, так же как при других измерениях состояния вещества, наблюдается либо поглощение, либо выделение теплоты. Изучение тепловых эффектов при изменениях, происходящих с веществами, занимается наука термохимия. В основе термохимии лежит открытый в 1840 г. акад. Г. И. Гессом закон, согласно которому ***тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ и не зависит от того, каким путём они перешли от одного состояния к другому.***

При помощи этого закона можно рассчитать величину теплового эффекта превращения вещества там, где невозможно провести точного прямого измерения. Например, при помощи прямого измерения трудно определить точно величину теплоты образования кристаллогидратов, так как реакция образования кристаллогидратов из безводного твёрдого вещества и воды идёт быстро только вначале, пока не прореагируют с водой поверхностные слои кристалликов безводного вещества, а затем реакция сильно замедляется и долго не заканчивается. Кроме того, процесс осложняется растворением вещества в воде. Теплоту образования кристаллогидратов находят расчётным путём, основываясь на законе Гесса и калориметрических данных по теплотам растворения безводной соли и кристаллогидрата в больших количествах воды.

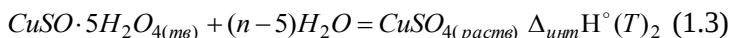
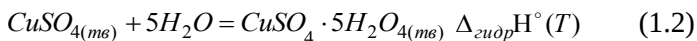
Установим связь между теплотой образования кристаллогидратов и теплотами растворения на примере теплоты образования гидратов сульфата меди.

В начальном состоянии будем иметь 1 моль кристаллической безводной соли CuSO_4 и n моль H_2O ; в конечном – раствор 1 моль CuSO_4 в n моль H_2O . Переход от начального состояния к конечному можно осуществить двумя различными путями.

Первый путь:



Второй путь:



Согласно закону Гесса суммарные тепловые эффекты в обоих случаях будут равны:

$$\Delta_{umm}H^\circ(T)_1 = \Delta_{зидр}H^\circ(T) + \Delta_{umm}H^\circ(T)_2 \quad (1.4)$$

Измерив опытным путём $\Delta_{umm}H^\circ(T)_1$ и $\Delta_{umm}H^\circ(T)_2$ можно рассчитать теплоту образования гидрата $\Delta_{зидр}H^\circ(T)$.

При растворении соли в воде протекают одновременно два процесса:

1. Разрушение кристаллической решётки вещества и диссоциация молекул на ионы. При этом происходит поглощение теплоты в количестве, равном $\Delta H^\circ_{кр}$.
2. Гидратация ионов. При этом выделяется определённое количество теплоты, равное $\Delta H^\circ_{гидр}$.

Энтальпия растворения соли равна алгебраической сумме тепловых эффектов этих двух процессов:

$$\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} = \Delta H_{\text{кр}}^{\circ} + \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}. \quad (1.5)$$

Поэтому вещества, обладающие прочной кристаллической решёткой и слабо гидратирующиеся в растворе, будут растворяться с поглощением теплоты. Вещества же с непрочной кристаллической решёткой, образующие в растворе сильно гидратированные ионы, например ионы водорода или гидроксила, будут растворяться с выделением теплоты.

Теплота растворения вещества увеличивается с увеличением количества растворителя, приходящегося на 1 моль растворяемого вещества. Если же на 1 моль вещества приходится более 100 – 300 моль растворителя, то дальнейшее разбавление раствора очень слабо изменяет величину теплоты растворения.

Теплотой растворения принято называть количество теплоты, поглощающейся или выделяющейся при растворении одного моля вещества в таком количестве растворителя, когда дальнейшее его добавление не сопровождается измеримым тепловым эффектом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы.

1. Навески солей KNO_3 ; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; безводного CuSO_4 .
2. $\text{H}_2\text{O dist}$.

Посуда и другие принадлежности.

1. Пипетки градуированные вместимостью 10 см³.
2. Мерный цилиндр на 500 см³.
3. Фарфоровая ступка.
4. Миллиметровая бумага.

Аппаратура.

1. Калориметр.
2. Термометр Бекмана, или термометр с делениями 0-50° (цена деления 0,1°).

3. Секундомер.
4. Аналитические весы.

Описание прибора. Для определения теплоты растворения соли можно воспользоваться калориметром (рис. 1.1.). В качестве калориметра применяется сосуд Дьюара, в который вставлена широкая пробирка, закрытая пробкой с отверстиями для термометра и мешалки.

Опыт 1.1. Определение постоянной калориметра

Для расчёта теплового эффекта процесса, протекающего в калориметре, необходимо знать постоянную калориметра, т.е. количество теплоты в джоулях, которое требуется для нагревания калориметра с термометром, мешалкой, пробиркой, водой и солью на 1 °С. По физическому смыслу постоянная калориметра это его теплоёмкость. Для нагревания на ΔT потребуется:

$$Q = \frac{K \cdot \Delta T}{n} \quad (1.6)$$

где Q – теплота растворения соли; n – количество молей соли; ΔT – найденное изменение температуры в калориметре; K – постоянная калориметра.

Постоянную калориметра K можно определить по известной теплоте растворения какой-нибудь соли, например по

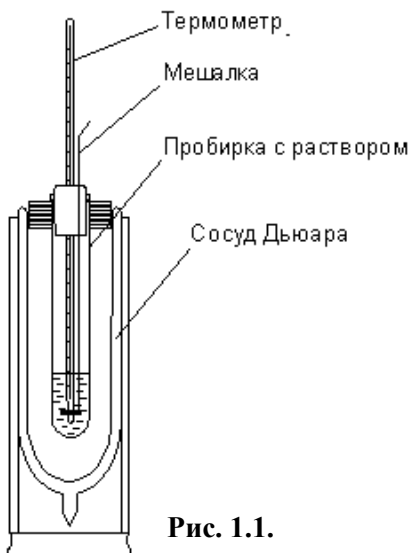


Рис. 1.1.

теплоте растворения нитрата калия. Для этого тщательно растирают нитрат калия (5 – 7г) в фарфоровой ступке. Взвешивают с точностью до 0,01г 5г соли. В стеклянный сосуд Дьюара наливают 300 мл дистиллированной воды, имеющей температуру 18 °С. Закрывают калориметр (стеклянный сосуд 1) пробкой и укрепляют в ней

термометр Бекмана, мешалку и ампулку с солью (рис. 1.1.). Затем определяют температуру сначала воды, а затем раствора соли при помощи термометра Бекмана. Учитывая, что растворение нитрата калия протекает с поглощением теплоты, термометр Бекмана настраивают так, чтобы мениск ртути находился в верхней части.

Для учёта теплообмена калориметра с окружающей средой и определения истинного изменения температуры во время опыта весь калориметрический процесс делится на три периода:

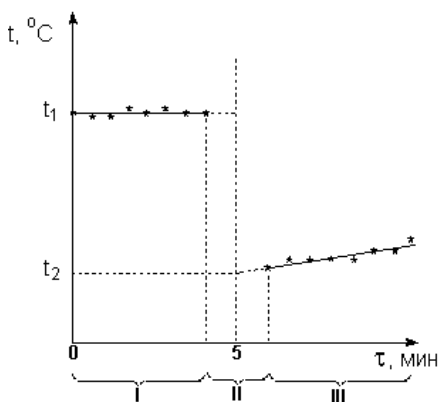
1. предварительный период, продолжающийся 5 мин;
2. главный период – процесс растворения соли;
3. заключительный период – 5 мин.

Помешивая воду в калориметре, наблюдают за температурой, которая изменяется вследствие теплообмена с окружающей средой. Когда изменения температуры в каждые полминуты станут почти одинаковыми, т.е. когда установится равномерный ход температуры, делают её отсчёты с точностью до 0,002 град в течение 5 мин через каждые полминуты. После этого разбивают ампулу с солью так, чтобы вся соль высыпалась в воду, и размешивая раствор, наблюдают за изменением температуры (главный период), продолжая отмечать значения её таким же способом, как и раньше. Если температура падает очень быстро и трудно наблюдать за тысячными и даже сотыми долями градуса, то её можно отсчитывать (регистрировать) с меньшей точностью (до десятых долей градуса). Если по какой-либо причине отсчёт вообще не был произведён, то при записи ставится черта. Это нужно делать потому, что пропуск отсчёта температуры без отметки поведёт к сокращению промежутка главного периода, а это отразится на величине поправки на теплообмен калориметра с окружающей средой. Концом главного периода и началом заключительного принято считать установление вновь равномерного хода изменения температуры. В заключительном периоде температура отмечается так же, как и в предварительном, – в течение 5 мин.

Для расчёта точного изменения температуры растворения соли вычерчивают на миллиметровой бумаге график, где на оси

абсцисс откладывают время, а на оси ординат изменения температуры за каждые 0,5 мин. Если соединить найденные таким образом точки, то для предварительного и заключительного периодов получаются две наклонные прямые, наклон которых будет зависеть от разности температур между калориметром и окружающей средой.

Примерная диаграмма (график), которая может получиться, приведена на рисунке 1.2., где I – предварительный период, II – главный и III – заключительный.



**Рис 1.2. Графическое
определение изменения
температуры
в калориметрическом процессе**

Ввиду того, что во время процесса происходит обмен теплом между калориметром и окружающей средой, необходимо сделать соответствующую поправку, чтобы получить изменение температуры, вызванное растворением соли. Для этого продолжают линию, соединяющую температуру предварительного периода, вправо, а линию заключительного периода – влево (пунктирные прямые на графике). На середине главного периода в точке С проводят прямую, параллельную оси ординат, до пересечения с пунктирной линией. Расстояние ΔT между точками пересечения будет равно исправленному изменению температуры в результате растворения соли.

Определив значение ΔT , вычисляют постоянную калориметра по уравнению:

$$K = \frac{Q_{\text{раств}} \cdot n}{\Delta T}, \quad (1.7)$$

где $Q_{\text{раств.}}$ – известная теплота растворения соли; n – количество молей соли (нитрата калия); ΔT – найденное изменение температуры в калориметре в результате растворения соли.

Для нитрата калия теплота растворения при 18°C равна

$$Q_{\text{раств}} = -35,62 \cdot 10^3 \text{ Дж / моль}.$$

Опыт 1.2. Определение теплоты гидратообразования соли

Для проведения опыта берут две навески по 7,5 г растёртого в порошок кристаллогидрата ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Первую навеску используют для определения теплоты растворения кристаллогидрата, а вторую переносят в фарфоровую чашку и нагревают на горелке до тех пор, пока не получится порошок безводной соли (исчезает голубая окраска). Пересыпают безводную соль в предварительно взвешенную пробирку, которую сразу закрывают резиновой пробкой. После остывания пробирку взвешивают. Воды для растворения CuSO_4 берут 300 г, а для растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 297. Разница в 3 г соответствует количеству воды, которое содержится в 7,5 кристаллогидрата.

Принимая во внимание, что при растворении сульфата меди теплота выделяется, термометр Бекмана настраивают так, чтобы мениск ртути термометра находился в нижней части шкалы.

По найденной величине постоянной калориметра K и результатам опыта вычисляют теплоту растворения безводной соли и её кристаллогидрата по формуле:

$$Q_{\text{раств}} = K \frac{\Delta T}{n}$$

Теплоту образования кристаллогидрата из безводной соли вычисляют по уравнению:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{гидр}}(T) = \Delta H^{\circ}_{\text{итт}}(T)_1 - \Delta H^{\circ}_{\text{итт}}(T)_2 \quad (1.8)$$

Результаты измерения опытов 1.1. и 1.2. заносят в таблицу 1.1.

Таблица 1.1.

Измерения (интервал 0,5 мин)										
Температура воды в калориметре										
Температура раствора KNO_3										
Температура воды в калориметре										
Температура раствора $CuSO_4$										
Температура воды в калориметре										
Температура раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$										

Отчёт о работе. 1. Сделать чертёж схемы калориметра. 2. Составить график изменения температуры во времени. 3. Вычислить постоянную калориметра и теплоты растворения солей. 4. Вычислить теплоту гидратообразования соли.

Контрольные вопросы

1. В чём заключается физический смысл основного закона термохимии?
2. В каких случаях применяют основной закон термохимии для расчёта тепловых эффектов?
3. Какие процессы протекают при растворении соли?
4. Что называется теплотой растворения вещества?
5. Что такое постоянная калориметра?
6. В чём заключается калориметрический метод измерения теплоты растворения?

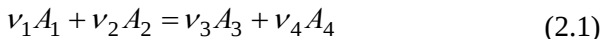
РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Работа № 1 Изучение равновесия гомогенной химической реакции в растворе

Цель работы. 1. Изучить изменение концентрации йода во времени в ходе обратимой реакции восстановления железа (III) йодидом калия в двух растворах с различными начальными концентрациями реагентов при двух температурах. 2. Определить равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции, а также величины концентрационных констант равновесия для каждого случая. 3. На основании температурной зависимости константы равновесия рассчитать тепловой эффект реакции.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим термодинамическую систему, в которой протекает некоторая обобщенная химическая реакция



где ν_i - стехиометрический коэффициент, A_i - реагент.

В определённых условиях скорость прямой реакции значительно превышает скорость обратной и в целом процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении. С изменением условий может превалировать скорость обратной реакции. В этом случае процесс изменит своё направление. Однако в каждом из данных условий направление процесса будет вполне определённым.

К условиям, которые могут влиять на направление химического процесса, относятся начальные концентрации реагирующих веществ (исходных веществ и продуктов реакции), температура и давление.

При постоянных температуре и давлении скорости прямой и обратной реакций в результате изменения концентраций

реагирующих веществ постепенно выравниваются. Химическая реакция протекает в одном направлении до тех пор, пока не будет достигнуто химическое равновесие между реагирующими веществами.

Под **химическим равновесием** следует понимать не состояние покоя, а процесс, идущий непрерывно с одинаковой скоростью в обоих направлениях. При этом концентрации веществ не меняются, что и создаёт видимость покоя.

Полный дифференциал функции Гиббса для этой системы запишется как

$$dG \leq -SdT + VdP + \sum_i (v_i \mu_i) dn_i . \quad (2.2)$$

В состоянии равновесия при постоянных температуре и давлении $(dG)_{T,P} = 0$, следовательно,

$$\sum_i (v_i \mu_i) dn_i = 0 . \quad (2.3)$$

В состоянии динамического равновесия dn_i не может быть равно нулю, следовательно,

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (2.4)$$

Соотношение (2.4) является **условием химического равновесия реакции**. Из него можно получить очень важный для химии **закон действия масс**. Если реакции (2.1) гомогенная, например, все реагенты - газообразные вещества, то с учетом значений химических потенциалов каждого компонента реакции можно записать:

$$\begin{aligned} v_4 \mu_4 + v_3 \mu_3 - v_1 \mu_1 - v_2 \mu_2 = 0, \\ v_4 \mu_4^o + RT \ln \left(\frac{P_4}{P^o} \right) + v_3 \mu_3^o + RT \ln \left(\frac{P_3}{P^o} \right) - \\ - v_1 \mu_1^o + RT \ln \left(\frac{P_1}{P^o} \right) - v_2 \mu_2^o + RT \ln \left(\frac{P_2}{P^o} \right) = 0. \end{aligned} \quad (2.5)$$

После группировки членов, зависимых только от температуры и зависимых только от содержания реагентов, получаем:

$$\sum_i \nu_i \mu_i^o + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_4}{P^o} \right)^{\nu_4} \left(\frac{P_3}{P^o} \right)^{\nu_3}}{\left(\frac{P_1}{P^o} \right)^{\nu_1} \left(\frac{P_2}{P^o} \right)^{\nu_2}} \right] = 0 \quad (2.6)$$

Это соотношение можно записать компактнее, если учесть, что стандартное давление $P^o = 1$ атм., а $\sum \nu_i \mu_i^o = \Delta G^o$:

$$\Delta G_T^o + RT \ln \left[\frac{(P_4)^{\nu_4} (P_3)^{\nu_3}}{(P_1)^{\nu_1} (P_2)^{\nu_2}} \right] = \Delta G_T^o + RT \ln [K_p] = 0 \quad (2.7)$$

В состоянии равновесия при постоянной температуре, выражение в квадратных скобках также будет постоянным. Следовательно, в состоянии равновесия выражение в квадратных скобках является константой K_p и называется **константой равновесия химической реакции**

$$K_p = \frac{(P_4)^{\nu_4} (P_3)^{\nu_3}}{(P_1)^{\nu_1} (P_2)^{\nu_2}}. \quad (2.8, а)$$

Константу равновесия можно выразить также через равновесные концентрации C_i

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.8, б)$$

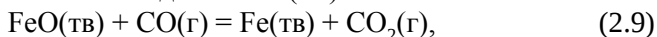
или через равновесные мольные доли x_i составляющих веществ:

$$K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}. \quad (2.8, в)$$

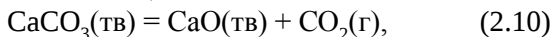
Выражение (2.8, а, б, в) является *законом действующих масс*.

Закон действия масс применим и к системам, в которых протекают реакции с участием твердых реагентов, т.н. гетерогенные реакции. В качестве примеров можно привести следующие реакции:

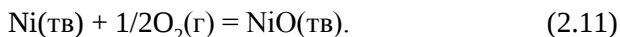
восстановление оксида железа (+2):



разложение карбоната кальция:



окисление никеля:



Константы равновесия реакций 2.9, 2.10 и 2.11 запишутся, соответственно:

$$K_{2.9} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}, \quad K_{2.10} = P_{\text{CO}_2} \quad \text{и} \quad K_{2.11} = (P_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

Таким образом, выражение закона действующих масс для гетерогенных химических реакций остается таким же, как и для гомогенных, но только парциальные давления (или концентрации) твердых фаз не входят в уравнения констант равновесия.

Константа равновесия конкретной реакции (K_p и K_c) зависит только от температуры. Влияние температуры на константу равновесия можно получить непосредственно из связи стандартного изобарного потенциала с константой равновесия реакции (2.7)

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^o}{RT} = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (2.13)$$

Из соотношения (2.13) можно оценить стандартные энтальпию и энтропию химической реакции:

$$\Delta H^{\circ} = -R \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right); \quad (2.14)$$

Интегрирование уравнения в пределах K_{p1} , K_{p2} и T_1 , T_2 , а также в предположении, что ΔH_{pc}^0 не зависит от температуры (что справедливо в узких интервалах температур), даёт:

$$\Delta H^{\circ} = R \cdot \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} \cdot \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (2.15)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы.

1. FeCl_3 , раствор 0,03 моль/дм³.
2. KI , раствор 0,03 моль/дм³.
3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, раствор 0,015 моль/дм³.
4. Крахмал, раствор.
5. H_2O *dist*.

Посуда.

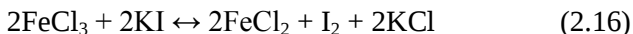
1. Конические колбы на 100 см³ с притёртыми пробками.
2. Бюретки.
3. Мерный цилиндр на 50 см³.
4. Градуированная пипетка на 10 см³.

Аппаратура.

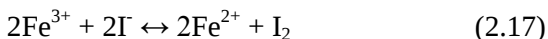
1. Секундомер.
2. Термостат.

Описание работы

В данной работе химическое равновесие изучается на примере обратимой реакции



Или в ионной форме



Опыт проводится при двух температурах, указанных преподавателем.

Для выполнения работы берут четыре сухие колбы с притёртыми пробками ёмкостью 100 мл. Пронумеровав колбы, наливают в них из бюреток следующие количества растворов реагентов:

Таблица 2.1

Раствор	Объём раствора, мл			
	Колба № 1	Колба № 2	Колба № 3	Колба № 4
0,03М FeCl ₃ , мл (а)	50	–	55	–
0,03М KI, мл (b)	–	50	–	45

Затем колбы помещают в водяной термостат при температуре 25°C (или другой, указанной преподавателем) на 30 мин. Для остановки реакции при титровании приготавливают охлаждённую до 0 °С дистиллированную воду. После термостатирования растворов сливают вместе содержимое колб №№ 1 и 2, а через 10 минут – содержимое колб №№ 3 и 4. Колбы со смешанными растворами плотно закрывают пробками и вновь помещают в термостат.

Первая проба для титрования отбираются из каждой колбы через 30 минут после смешивания растворов. В коническую колбу ёмкостью 100 мл наливают 50 мл ледяной дистиллированной воды. Не вынимая колбу, в которой протекает реакция, из термостата, отбирают из неё пипеткой 15 мл раствора и выливают пробу в приготовленную колбу с ледяной водой. Немедленно после выливания пробы образовавшийся в ходе реакции йод титруют 0,015 М раствором тиосульфата натрия Na₂S₂O₃. При титровании раствор тиосульфата прибавляется до бледно-жёлтой окраски раствора,

затем добавляется 3-5 капель раствора крахмала и продолжается титрование до исчезновения синего окрашивания (поскольку при выливании пробы в ледяную воду реакция не останавливается, а лишь замедляется, через некоторое время после завершения титрования синяя окраска раствора появляется вновь).

Отбор пробы из каждой колбы и её титрование осуществляется каждые 30 минут до тех пор, пока на титрование двух последовательных проб из данной колбы не будет затрачен одинаковый объём раствора тиосульфата. Прекращение увеличения концентрации йода указывает на достижение равновесия в реакции. Для расчёта равновесных концентраций реагентов используют объём раствора тиосульфата $V_{Na_2S_2O_3}$, затраченный на титрование пробы в момент равновесия (т.е. на титрование последней пробы).

Результаты эксперимента представляют в виде таблиц, подобных приведенной ниже:

Таблица 2.2.

Колба № 1 (50 мл 0,03М FeCl ₃ + 50 мл 0,03М KI, температура 25 °С)		
№ пробы	Время от начала реакции, мин	Объём раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , затраченный на титрование пробы, мл
1	30	
2	60	
...		

Расчёт равновесных концентраций ведут следующим образом.

1. Концентрация йода C_{I_2} :

$$C_{I_2} = \frac{1}{2} C_{Na_2S_2O_3} \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_{пробы}} \quad (2.18)$$

2. Концентрация ионов Fe²⁺ равна удвоенной концентрации йода:

$$C_{Fe^{2+}} = 2 \cdot C_{I_2} \quad (2.19)$$

3. Концентрация ионов Fe^{3+} равна разности начальной концентрации FeCl_3 и равновесной концентрации ионов Fe^{2+} :

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{FeCl}_3} - C_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{FeCl}_3} - 2C_{\text{I}_2} \quad (2.20)$$

Концентрация FeCl_3 вычисляется из концентрации исходного раствора $C_{\text{FeCl}_3}^0$ и степени его разбавления при смешении с раствором йодида калия:

$$C_{\text{FeCl}_3} = C_{\text{FeCl}_3}^0 \frac{a}{a+b} \quad (2.21)$$

Здесь a и b – объёмы растворов соответственно FeCl_3 и KI , взятых для проведения реакции.

4. Равновесная концентрация иодид-иона C_{I^-} вычисляется, исходя из концентрации исходного раствора C_{KI}^0 и равновесной концентрации йода:

$$C_{\text{I}^-} = C_{\text{KI}} - 2C_{\text{I}_2} \quad C_{\text{KI}} = C_{\text{KI}}^0 \frac{b}{a+b} \quad (2.23-24)$$

Расчёт константы равновесия для каждого из растворов проводится по формуле:

$$K_C = \frac{C_{\text{I}_2} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}^2}{C_{\text{I}^-}^2 \cdot C_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (2.25)$$

Средняя константа равновесия при данной температуре вычисляется как полусумма значений K_C , полученных для каждого из приготовленных растворов.

Аналогичным образом проводится опыт при температуре 40°C (или другой, указанной преподавателем).

Результаты расчётов константы равновесия представляют в виде таблицы, подобной приведенной ниже:

Таблица 2.3.

ОПЫТ 1 (температура 25 °С)		
	Колба 1	Колба 2
$V_{Na_2S_2O_3}$, мл		
C_{I_2} , моль/дм ³		
$C_{Fe^{2+}}$ моль/дм ³		
$C_{Fe^{3+}}$ моль/дм ³		
C_{I^-} , моль/дм ³		
K_c		
Средняя K_c		

Используя полученные значения констант равновесия при двух температурах, рассчитывают тепловой эффект изучаемой реакции:

$$\Delta H^\circ = R \cdot \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} \cdot \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (2.15)$$

Отчёт о работе. 1. Вычислить равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции, а также величины концентрационных констант равновесия для каждого случая. 2. На основании температурной зависимости константы равновесия рассчитать тепловой эффект реакции. 3. По полученным данным построить кинетические кривые реакции.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте закон действующих масс для реакций, протекающих между газами. Что понимается в законе действия масс под действующими массами?
2. Применим ли закон действия масс к системам, в которых протекают гетерогенные реакции?
3. Какие факторы влияют на константу равновесия реакции?

4. Использование, какого уравнения позволяет сделать прогноз, в котором направлении сдвигается равновесие реакции при изменении температуры?

РАЗДЕЛ 3. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ. РАСТВОРЫ ЖИДКОСТЕЙ В ЖИДКОСТЯХ. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР

Работа 1. Определение осмотического давления раствора и молекулярной массы растворённого вещества по понижению температуры замерзания раствора

Цель работы. 1. Определить температуру замерзания растворителя и разбавленного раствора. 2. Рассчитать осмотическое давление и молекулярный вес растворённого вещества по понижению температуры замерзания растворителя.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Ещё М. В. Ломоносов обнаружил, что растворы замерзают при более низкой и кипят при более высокой температуре, чем чистые растворители. Как известно, *жидкость закипает при той температуре, при которой давление её насыщенного пара становится равным атмосферному давлению.*

Так, очищенная вода при атмосферном давлении замерзает при температуре 273,16 К и кипит при 373,16 К. Стоит растворить в воде какое-либо вещество, как давление её пара понизится. Как известно *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворённого вещества в растворе (первый закон Рауля).* Чтобы раствор закипел снова, необходимо нагреть его до температуры выше 373,16 К, ибо только при более высокой температуре давление пара снова станет равным атмосферному давлению. Чем больше концентрация вещества, тем при более высокой температуре будет кипеть раствор.

Температура замерзания растворов тоже отличается от температуры замерзания чистых растворителей. Ясно, что в присутствии растворённого вещества молекулам растворителя сложнее образовывать гомогенные кристаллы твёрдой фазы, поэтому требуется более сильное понижение температуры (по сравнению с чистым растворителем). Известно, *что жидкость замерзает при той температуре, при которой давление пара вещества в твёрдом состоянии становится равным давлению пара этого же вещества в жидком состоянии*. Например, при 273,16 К давление пара льда (613,3 Па) равно давлению пара воды. Лёд и вода могут одновременно сосуществовать друг с другом при температуре, которая носит название температуры замерзания. Если взять какой-то водный раствор. То вследствие понижения давления пара при 273,16 К он будет обладать меньшим, чем 613,3 Па, давлением пара. По этой причине лёд, опущенный в такой раствор, будет быстро таять. Лишь при некоторой температуре, лежащей ниже 0 °С, давление пара над раствором уменьшится настолько, что станет равным давлению пара льда при той же температуре.

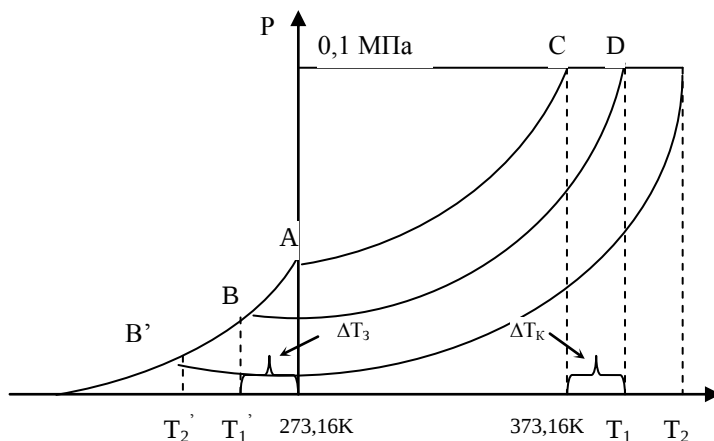


Рис. 3.1. Зависимости давления насыщенного пара над растворами и над чистым растворителем в твёрдом и жидком состоянии.

В'А – зависимость $p = f(T)$ над чистым твёрдым растворителем; T_0 – температура его замерзания (плавления); АС – аналогичная зависимость для чистого жидкого растворителя; ВD – для разбавленного раствора неэлектролита; T_1' и T_1 – температуры замерзания и кипения этого раствора неэлектролита.

Из рисунка 3.1. видно, что давление пара над раствором при 273,16 К ниже, чем у чистого растворителя, но оно не равно давлению пара льда при той же температуре. Лишь при температуре ниже 273,16 К давление пара над раствором уменьшится настолько, что становится равным давлению пара льда при той же температуре. Этому соответствует точка В, которая и является точкой замерзания раствора данной концентрации. При более высоких концентрациях раствора, кривые, выражающие зависимость давления пара раствора от температуры, располагаются ниже кривой АС, но параллельно ей.

Таким образом, ***понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения растворов прямо пропорционально его моляльной концентрации.***

Математическое выражение второго закона Рауля будет иметь вид:

$$\Delta T_3 = K_m. \quad (3.1)$$

Коэффициент K в уравнении носит название ***криоскопической константы***. Она представляет собой величину, характерную для данного растворителя, и показывает понижение температуры замерзания, вызываемое растворением 1 моль вещества (неэлектролита) в 1 кг этого растворителя. Криоскопическая постоянная не зависит от природы растворённого вещества, а только от природы растворителя. Численные значения криоскопических констант (в К) для некоторых растворителей представлены ниже:

Математическое выражение второго закона Рауля в случае изменения температуры кипения растворов будет совершенно аналогично уравнению (3.1). Только вместо криоскопической константы берут эбуллиоскопическую константу:

$$\Delta T_K = E_m. \quad (3.2)$$

Эбуллиоскопическая константа также характерна для данного растворителя и показывает, на сколько градусов повышается температура кипения при растворении 1 моль неэлектролита в 1 кг растворителя. Численные значения эбуллиоскопических констант (в К) для некоторых растворителей представлены ниже:

Свойство растворов понижать температуру замерзания воды широко используется в практике для приготовления так называемых антифризов, которые представляют собой водные растворы некоторых органических и неорганических веществ. Например, такой антифриз, как 55 % раствор этиленгликоля в воде, не замерзает даже при температуре $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Измерение понижения температуры замерзания или кипения раствора позволяет решать целый ряд вопросов, касающихся свойств данного раствора и растворённого вещества. Метод исследования, основанный на измерении понижения температуры замерзания растворов, называется **криоскопическим методом**, а метод, основанный на измерении температуры повышения кипения растворов, получил название **эбуллиоскопического метода**.

В лабораторной практике криоскопический метод нашёл значительно большее распространение по сравнению с методом эбуллиоскопии: измерять точки замерзания растворов при этом значительно проще и безопаснее, чем точки их кипения. Криоскопическим методом часто пользуются при определении молекулярной массы вещества. Для вычисления молекулярной массы криоскопическим методом используют формулу:

$$M = \frac{K m 1000}{W \Delta T}, \quad (3.3)$$

где K – криоскопическая константа воды ($K = 1,86$); ΔT – понижение температуры замерзания раствора; W – масса растворителя (воды); m – масса растворённого вещества.

Методом криоскопии измеряется также осмотическое давление растворов. В основе этого определения лежат законы Вант-Гоффа и Рауля, т.е. $P_{осм} = RTC$ и $\Delta T = K m$, где C – концентрация раствора (моль/л); m – концентрация раствора (моль/кг). Для разбавленных растворов можно без большой погрешности принять, что $m = C$. Подставив в уравнение закона Вант-Гоффа вместо C равное значение $\Delta T/K$ из закона Рауля, найдём

$$P_{осм} = \frac{\Delta T}{K} RT. \quad (3.4)$$

Эксперименты по определению молярной массы веществ проводят в специальном приборе называемом криостатом (рис. 3.1.), который представляет собой толстостенный сосуд, наполненный охлаждающей смесью, внутри которой установлена мешалка и термометр.

В криостат засыпают снег или лед. Температуру охлаждающей смеси поддерживают постоянной - на 3-4 градуса ниже $T_{зам}$ растворителя. Если в качестве растворителя берут уксусную кислоту, то температура охлаждающей смеси: - 3 - -4° С. В этом случае к мелко раздробленному льду или снегу добавляют поваренную соль. Охлаждающую смесь перемешивают. Погружают в криостат лабораторный термометр, контролируя по нему температуру охлаждающей смеси, и пробирка-чехол.

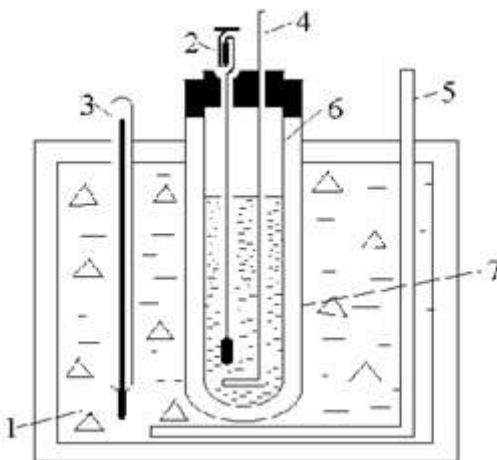


Рис. 3.1. Криостат:

1 - криостат; 2 - термометр Бекмана; 3 - лабораторный термометр; 4 - мешалка; 5 - мешалка криостата; 6 - пробирка для раствора; 7 - пробирка-чехол.

Как показывает практика, изменение температуры в подобных опытах невелико. Следовательно, это изменение должно определяться с большой точностью, по крайней мере не меньше 0,01 градуса.

Естественно, что для таких точных определений изменений температуры обычные термометры не пригодны. Для этих целей используют термометры Бекмана (рис.3.2.).

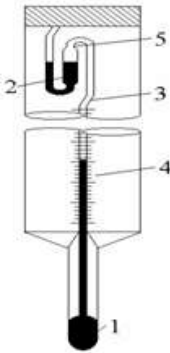


Рис. 3.2. Термометр Бекмана:

1 - нижний резервуар; 2 - верхний резервуар; 3 - капилляр; 4 - шкала; 5 - место соединения капилляра с верхним резервуаром.

Термометры Бекмана отличаются от обычных термометров тем, что имеют не один, а два ртутных резервуара: нижний, погружаемый в исследуемую жидкость, и верхний - запасной. Резервуары соединяются друг с другом тонким капилляром. Наличие двух резервуаров позволяет изменять количество ртути в нижнем резервуаре и использовать термометр Бекмана для исследований в широком диапазоне температур. Термометры Бекмана служат для измерения не истинных значений температуры, а изменения температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы.

1. Навески исследуемых веществ.
2. H_2O *dist.*

Посуда.

5. Пипетки градуированные вместимостью 10 см³.

Аппаратура.

5. Криостат.

Описание работы.

В пробирку 1 пипеткой на 10 мл точно отмеряют столько растворителя, чтобы уровень его был на 1 – 1,5 см выше шарика термометра Бекмана. Нижний конец шарика не должен касаться дна пробирки, а отстоять от него на 1 – 1,5 см. Укрепляют термометр и мешалку, чтобы последняя свободно двигалась, погружают пробирку 1 непосредственно в охлаждающую смесь без рубашки и равномерно перемешивают испытуемую жидкость, поднимая и опуская мешалку. Ртуть в капилляре опустится и может снизиться ниже нулевой точки – жидкость переохладилась. Как только появляются кристаллы, температура быстро поднимается, приближаясь к температуре замерзания – выделяется теплота кристаллизации. Вынимают пробирку 1 из охлаждающей смеси, вытирают её досуха снаружи, быстро помещают в воздушную рубашку 3 и интенсивно перемешивают жидкость. Достигнутая максимальная постоянная температура принимается за точку замерзания чистой воды. Вынимают пробирку из воды, расплавляют кристаллы, нагревая пробирку рукой, и повторяют определение снова. Расхождение между определениями должно быть не больше 0,010°. Для определения температуры замерзания раствора отдельно в узкой пробирке взвешивают 0,5 г растворяемого вещества с точностью до 0,01 г, вносят его через боковой отросток в пробирку и снова взвешивают пустую пробирку. Затем определяют температуру замерзания раствора аналогично температуре замерзания чистого растворителя.

Необходимо учесть, что при замерзании раствора выделяются кристаллы растворителя и по мере вымерзания его, концентрация раствора увеличивается; температура замерзания раствора будет падать. Поэтому нужно избегать сильного

переохлаждения и выделения большого количества кристаллов. За точку замерзания раствора принимают наивысшую температуру, которую показывает термометр после переохлаждения. Перед отсчётом следует слегка постучать пальцем по термометру. Опыт повторяют три раза. Иногда вода или раствор не замерзают даже при интенсивном перемешивании. В таких случаях, когда достигнуто переохлаждение, необходимо добавить в жидкость кристаллик растворителя.

Точность определения при данной методике $\pm 3\%$. Результаты опыта записывают в таблицу 3.1. Истинную молекулярную массу неэлектролита рассчитывают по формуле (3.3) и сверяют со справочным значением. Осмотическое давление раствора можно рассчитать по формуле (3.4).

Таблица 3.1.

1. Навеска воды $W=\dots$		T_1	T_2	T_3	T_{cp}
2. Вес пробирки с веществом $m_1=\dots$	Температура замерзания воды				
3. Вес пустой пробирки $m_2=\dots$					
4. Вес вещества $m=m_1-m_2\dots$	Температура замерзания раствора...				

Отчёт о работе. 1. Сделать чертёж криостата. 2. Рассчитать молекулярную массу неэлектролита и осмотическое давление раствора. 3. Вычислите относительную погрешность проведённых измерений молекулярной массы неэлектролита.

Контрольные вопросы

1. Растворы (определение, способы выражения концентрации растворов). Что такое растворитель, растворяемое вещество?
2. Что такое "идеальный" раствор?
3. Какой пар называется насыщенным?
4. Закон Рауля. Отклонения от закона Рауля.
5. Следствия из закона Рауля.
6. Что такое температура кипения, температура замерзания?

7. Объяснить сущность криоскопического и эбуллиоскопического методов определения молекулярной массы веществ.
8. Криоскопическая и эбуллиоскопическая константы. Как их можно рассчитать и как определить экспериментально?
9. Как выбрать растворитель для криоскопии и эбуллиоскопии?
10. Что такое осмос?
11. Уравнение Вант-Гоффа для расчета величины осмотического давления растворов неэлектролитов.
12. Изотонический коэффициент. Как можно определить величину изотонического коэффициента, от чего она зависит?
13. Понятие изотонических, гипертонических и гипотонических растворов.

Работа № 2. Построение диаграммы состояния системы жидкость-пар по данным перегонки бинарных жидких растворов

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель работы. Ознакомиться с перегонкой взаимно растворяющихся жидкостей и на основании полученных данных построить диаграмму «Температура – состав».

Перегонка или дистилляция представляет собой метод разделения смеси жидкостей на её составные части, основанный на различной температуре их кипения. Одним из основных условий разделения смеси двух жидкостей является различный состав жидкой фазы и пара над ней или дистиллята (сконденсированный пар). Перегонку обычно проводят при постоянном (атмосферном) давлении. Для выяснения условий перегонки строят диаграммы кипения – зависимость температуры кипения от состава смеси. Обычно принято строить две кривые, одна из них связывает температуры

кипения с составом жидкой фазы, другая – с составом пара, как видно из рисунка 3.3. Здесь нижняя кривая относится к составу жидкости (*кривая жидкости*), а верхняя – к составу пара (*кривая пара*). Менее летучая жидкость (**A**) имеет более высокую температуру кипения, чем более летучая (**B**), что показано соответствующими точками на осях температуры.

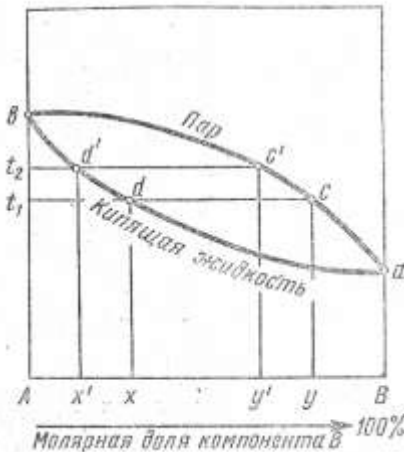


Рис. 3.3.

Разберём ход перегонки жидкости при постоянном внешнем давлении для состава исходной смеси, отвечающего точке **x**. при нагревании смесь закипает при температуре t_1 (точка **d** на кривой кипения жидкости); состав пара при этой температуре отвечает точке **y** (точка **c** на кривой пара), т. е. он обогащён более летучим компонентом **B**, в результате чего исходная смесь обогащается менее летучим компонентом **A** и температура кипения смеси повышается; **x** перемещается влево **x'**. Новому составу смеси соответствует температура кипения t_2 (точка **d1** на кривой кипения жидкости), (точка **c'** на кривой пара). По мере испарения жидкости последняя порция будет состоять в основном из менее летучего компонента **A**.

Проводя нагревание жидких смесей различного процентного состава до кипения, отбирая «первый пар» и определяя его состав, можно построить диаграмму «Температура – состав».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы.

3. NaOH, 0,1н титрованный раствор.
4. CH_3COOH , концентрированная.
5. Фенолфталеин.
6. $\text{H}_2\text{O dist}$.

Посуда и другие принадлежности.

6. Пробирки с пробками.
7. Колбы конические на 50 дм^3 с резиновыми пробками.
8. Пипетки градуированные вместимостью 10 см^3 .
9. Бюретка.
10. Миллиметровая бумага.

Аппаратура.

6. Прибор для определения температуры кипения жидких смесей.

Описание прибора. Прибор (рис. 3.4.) для определения температуры кипения жидкой смеси состоит из сосуда 1 для кипячения, термометра 2, холодильника 3. Внутренняя трубка холодильника вставлена в пробку 4 так, чтобы холодильник можно было перевести в положение 6, указанное на рисунке пунктиром.

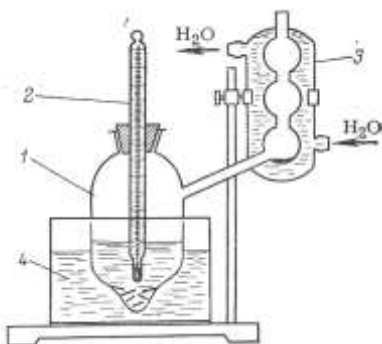


Рис. 3.4. Прибор для определения температур кипения жидких смесей:

1 – сосуд; 2 – термометр; 3 – холодильник; 4 – водяная баня.

Укрепляют прибор на штативе, как указано на рисунке, наливают в сосуд 1 исследуемую смесь и для равномерного кипения помещают мелкие кусочки фарфоровой трубки или стеклянные капилляры. В горлышке сосуда 1 при помощи пробки закрепляют термометр на 120 – 130 град таким образом, чтобы шарик термометра был частично погружён в жидкость. Затем сосуд 1 соединяют с холодильником 3, пускают через него воду и постепенно

через асбестовую сетку начинают нагревать жидкость до температуры кипения.

После того как температура перестанет изменяться (жидкость закипает), холодильнику передают положение 6 и, подставив пробирку 5, собирают в неё 1 мл дистиллята. После чего прибор разбирают, из сосуда для кипячения выливают жидкость, выбрасывают кусочки фарфоровой трубки (стеклянные капилляры), тщательно промывают сосуд и споласкивают его жидкостью, подготовленной к следующей перегонке.

Такой же опыт проводят со следующими смесями, каждый раз отмечая температуру кипения жидкости. Дистиллят, отобранный в пробирки, титруют 0,1 н раствором NaOH.

Приготовление растворов. Приготавливают по 35 – 40 мл водных растворов уксусной кислоты, соответствующих составу, выраженному в молярных долях: 0,25; 0,50; 0,75.

Описание работы

Определяют температуру кипения, как указано выше, воды и уксусной кислоты (отдельно). На диаграмме «Температура – состав» (рис. 2.1.) полученные данные отвечают точкам **a** и **b**. Затем отбирают из каждой приготовленной смеси в стаканчик по 1 мл раствора, титруют раствором NaOH, определяя тем самым соотношения воды и кислоты в жидкой смеси, после чего вливают в сосуд 1 первый раствор, определяют температуру кипения, отбирают конденсат и титрованием определяют его состав; так же определяют состав конденсата и температуру кипения второго и третьего растворов. Полученные данные заносят в таблицу.

Таблица 3.2.

Растворы/смеси	Состав смеси	Температура кипения (°C)	Состав дистиллята (пара)
	Жидкость А 100%		
	Жидкость В 100%		
Раствор 1			
Раствор 2			

Раствор 3			
-----------	--	--	--

Отчёт о работе. На основании полученных данных строят график, откладывая по оси ординат температуры, а по оси абсцисс – состав жидкости (раствора) и соответственно состав дистиллята (пара) и вычерчивают диаграмму «Температура – состав».

Контрольные вопросы.

1. Какие жидкости взаиморастворимы ограниченно и неограниченно? Приведите примеры.
2. В чём состоит сущность фракционной перегонки жидкостей? Где фракционная разгонка жидкости находит практическое применение?
3. Зачем в сосуд для кипячения кладут кусочки фарфоровой трубочки?
4. Пользуясь полученной диаграммой, определить, при какой температуре закипит смесь, если содержание кислоты в растворе будет равно 30 %?

РАЗДЕЛ 4. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Работа №1. Определение буферной ёмкости буферных систем

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: Приготовить буферный раствор и определить его буферную емкость.

Буферные системы, буферные смеси - системы, поддерживающие определённую концентрацию ионов водорода H^+ , то есть определённую кислотность среды.

Кислотность буферных растворов почти не изменяется при их разбавлении или при добавлении к ним некоторых количеств кислот или оснований.

Буферные системы широко используются в аналитической практике и в химическом производстве, так как многие химические реакции идут в нужном направлении и с достаточной скоростью лишь в узких пределах pH. Буферные системы имеют важнейшее значение для жизнедеятельности организмов; они определяют постоянство кислотности различных биологических жидкостей (крови, лимфы, межклеточных жидкостей).

Буферными действием обладает всякий раствор, представляющий собой **смесь слабой кислоты и одной из её солей с сильным основанием или слабого основания и одной из его солей с сильной кислотой.**

В таблице 4.1. приведены составы некоторых буферных систем.

Таблица 4.1.

Название	Состав	K_d , 25°C	pK	Область буферирования
1. Глициновая	Глицин ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) и соляная к-та	$4,47 \cdot 10^{-3}$	2,35	1,1 – 3,4
2. Цитратная	Лимонная к-та ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) и цитрат натрия ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$)	$7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13	2,1 – 4,1
3. Ацетатная	Уксусная к-та (CH_3COOH) и ацетат натрия (CH_3COONa)	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76	3,8 – 5,8
4. Бикарбонатная	Угльная к-та (H_2CO_3) и гидрокарбонат Na (NaHCO_3)	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35	5,3 – 8,3
5. Фосфатная	Дигидрофосфат натрия (NaH_2PO_4) гидрофосфат натрия (Na_2HPO_4)	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21	6,2 – 8,0
6. Аммонийная	Гидроксид аммония (NH_4OH) хлорид аммония	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76	8,3 – 10,3

	(NH ₄ Cl)			
--	----------------------	--	--	--

Основные буферные системы организма животных и человека: бикарбонатная (угольная кислота и её соли), фосфатная (фосфорная кислота и её соли), белки (их буферные свойства определяются наличием основных и кислотных групп). Белки крови (прежде всего гемоглобин, обуславливающий около 75% буферной способности крови) обеспечивают относительную устойчивость рН крови. У человека рН крови равен 7,35-7,47 и сохраняется в этих пределах даже при значительных изменениях питания и др. условий. Чтобы сдвинуть рН крови в щелочную сторону, необходимо добавить к ней в 40-70 раз больше щёлочи, чем к равному объёму чистой воды. Естественные буферные системы в почве играют большую роль в сохранении плодородия полей.

Значение рН буферных растворов, состоящих из кислоты и ее соли, рассчитывают следующим образом:

$$pH = pK_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}, \quad (4.1)$$

где $pK_{\text{кисл}} = -\lg K_{\text{кисл}}$ – показатель константы диссоциации слабой кислоты, $C_{\text{кисл}}$ и $C_{\text{соли}}$ – молярные концентрации кислоты и соли в буферном растворе.

Понятно, что значение рН зависит от соотношения концентраций компонентов раствора и не зависит от разбавления.

Для буферного раствора, состоящего из слабого основания и его соли, рН рассчитывается по уравнению:

$$pH = 14 - pK_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}. \quad (4.2)$$

Величину буферного действия характеризует буферная емкость раствора β . Она определяется количеством сильной кислоты или основания (в расчете на молярную массу эквивалента), которое можно добавить к 1 дм³ буферного раствора для изменения его рН на единицу. Значение β зависит

от природы компонентов буферного раствора и от соотношения их концентраций. Чем выше концентрация компонентов и ближе к единице их соотношение, тем больше величина буферной емкости. Если же соотношение концентраций больше 10 или меньше 0,1, то такая смесь буферным действием практически не обладает из-за крайне малого значения β .

Таким образом, из выбранной пары кислоты и соли (или основания и соли) можно приготовить буферные растворы, значения рН которых лежат в пределах $pK \pm 1$.

Если a и b – число молярных масс эквивалентов соответственно сильной кислоты и основания, то

$$\beta = \frac{a}{\Delta pH} = \frac{c_{к-ты} \cdot V_{к-ты} \cdot 1000}{V_{буфер} \cdot \Delta pH} \quad (4.3)$$

или

$$\beta = \frac{b}{\Delta pH} = \frac{c_{осн} \cdot V_{осн} \cdot 1000}{V_{буфер} \cdot \Delta pH}, \quad (4.4)$$

где ΔpH – изменение рН при добавлении данного количества сильной кислоты или сильного основания; $c_{к-ты}$ и $c_{осн}$ – молярная концентрация эквивалента сильного электролита, добавляемого к буферному раствору.

Аппаратура и принадлежности для потенциометрического анализа

Настольный рН-метр - рН 211

1. Описание прибора.

рН 211 – настольный измеритель рН на базе микропроцессора. Внешний вид передней панели прибора изображён на рисунке 4.1.



Рис. 4.1. Передняя панель рН-метра – рН 211

1. Жидкокристаллический экран.
2. Кнопка [CFM] для подтверждения калибровочных значений.
3. Кнопка [CAL] для входа и выхода из режима калибровки.
4. Кнопка [$\nabla^{\circ}\text{C}$] для ручного уменьшения температуры или выбора буферного рН.
5. Кнопка [$\blacktriangle^{\circ}\text{C}$] для ручного увеличения температуры или выбора буферного рН..
6. Кнопка [MR] для вызова сохранённого значения.
7. Кнопка [MEM] для сохранения значения в памяти.
8. Кнопка [RANGE] для выбора диапазона измерений.
9. Кнопка [ON/OFF] для включения и выключения прибора.

2. Калибровка прибора по одной точке.

- 1) Опустите рН-электрод и температурный щуп примерно на 4 см в буферный раствор по Вашему выбору (рН 4,01; 6,86; 7,01; 9,18; 10,01). Температурный щуп должен находиться близко к рН-электроду.
- 2) Нажмите [CAL]. На дисплее появятся мелкие индикаторы «CAL» и «BUF» и самое распространённое буферное значение «7,01».
- 3) При необходимости нажимайте [$\nabla^{\circ}\text{C}$] и [$\blacktriangle^{\circ}\text{C}$] для выбора другого буферного значения.

- 4) На дисплее будет мигать индикатор «NOT READY», пока показания не стабилизируются.
- 5) Когда показания стабилизируются, замигают «READY» и «CFM». Нажмите [CFM] для подтверждения калибровки.
- 6) Если значение близко к выбранному буферу, прибор сохранит значение. Калиброванная величина будет, затем показана крупно, а мелко будет показываться второе ожидаемое буферное значение.
- 7) Если измеренная прибором величина сильно отличается от выбранного буфера, попеременно будут мигать «WRONG BUF¹» и «WRONG t°C». В этом случае проверьте, правильный ли буфер использовался, или обновите электрод, следуя изложенной ниже процедуре ухода. При необходимости поменяйте буфер или электрод.
- 8) Нажмите [CAL] для выхода из режима калибровки. Прибор вернется к нормальной работе и запомнит данные калибровки по одной точке.

3. Калибровка по двум точкам.

Для этих целей можно использовать любые два из 5 хранящихся в памяти буферов. Однако рекомендуется выбирать в качестве первой точки рН 6,86 или 7,01, а в качестве второй точки – рН 4,01 (для кислот) или рН 9,18/10,01 (для щелочей).

- 1) Прделайте все операции, описанные выше для «калибровки по одной точке», но не выходите из режима калибровки нажатием [CAL] в конце.
- 2) После подтверждения первой калибровочной точки опустите рН-электрод и температурный шуп примерно на 4 см во второй буферный раствор и умеренно перемешайте. Температурный шуп должен находиться близко к рН-электроду.
- 3) При необходимости нажимайте [∇ °C] и [$\blacktriangle$ °C] для выбора другого буферного значения.

Внимание! Прибор автоматически пропустит буфер, использованный для первой точки. Он также пропустит 6,86, если использовалось 7,01, и наоборот. Аналогично он пропустит 9,18, если использовалось 10,01, и наоборот.

- 4) На дисплее будет мигать индикатор «NOT READY», пока показания не стабилизируются.
- 5) Когда показания стабилизируются, замигают «READY» и «GFM». Нажмите [CFM] для подтверждения калибровки.
- 6) Если значение близко к выбранному буферу, прибор сохранит значение и вернётся в нормальный рабочий режим.
- 7) Если измеренная прибором величина сильно отличается от выбранного буфера, попеременно будут мигать «WRONG BUF¹» и «WRONG t°C». В этом случае проверьте, правильный ли буфер использовался, или обновите электрод, следуя изложенной ниже процедуре ухода. При необходимости поменяйте буфер или электрод.

Внимание! Нажимайте [RANGE], чтобы вывести на дисплей значение температуры во время калибровки.

4. Порядок работы.

Прежде, чем начать измерения pH, убедитесь в том, что прибор откалиброван.

1. Включите прибор нажатием кнопки [ON/OFF].
2. Опустите кончик (4 см) электрода и температурного шупа в измеряемый образец. Подождите некоторое время, чтобы электрод стабилизировался.

Внимание! Если измерения проводятся последовательно в разных образцах, рекомендуется тщательно промывать электрод сначала деионизированной водой или если её нет, водой из-под крана, а затем некоторым количеством следующего образца для того, чтобы стабилизировать электрод.

Показания pH зависят от температуры. Для правильного измерения pH необходимо делать поправку на температуру. Чтобы использовать Автоматическую компенсацию температуры, подключите и опустите температурный шуп HI 7669/2W в образец как можно ближе к электроду и подождите несколько минут. Если температура образца известна или все измерения проводятся при одинаковой температуре, Вы можете просто осуществить компенсацию вручную. Для этого температурный шуп нужно отключить. Тогда дисплей покажет температуру по умолчанию 25°C или последнее

зафиксированное значение температуры, символ «°C» будет мигать. Отметьте температуру образца, используя ChecktempC или точный термометр сравнения. Теперь температуру можно настроить клавишами [∇ °C] и [$\blacktriangle$ °C].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы.

1. Стандартные растворы для pH-метрии.
2. CH_3COOH и CH_3COONa , 0,1M растворы.
3. HCl , 0,1M раствор.
4. NaOH , 0,1M раствор.
5. H_2O *dist*.

Посуда и другие принадлежности.

1. Стаканчик для титрования объемом 50-100 см^3 .
2. Колбы конические.
3. Пипетки градуированные на 5 см^3 .
4. Бюретка.
5. Миллиметровая бумага.

Аппаратура.

1. pH-метр.
2. Индикаторный стеклянный электрод и электрод сравнения (лучше хлорсеребряный).
3. Магнитная мешалка.

Выполнение работы

1. Составляют гальваническую цепь для измерения потенциала стеклянного электрода. Для этого в стаканчик емкостью 50 - 100 см^3 , помимо стеклянного электрода, вводят хлорсеребряный электрод сравнения. Электроды закрепляют в штативе. Выводы от электродов подключают к вольтметру, в качестве которого удобно использовать pH-метр.
2. Из исходных растворов уксусной кислоты и ацетата натрия готовят по 20 см^3 буферных смесей с pH, равным 3,75; 4,75 и 5,75. В приготовленных растворах измеряют pH_a и сравнивают его с теоретически ожидаемой величиной. К каждому раствору добавляют по 10,0 см^3 дистиллированной

воды и повторяют определение pH_a . Делают вывод о влиянии разбавления на величину pH буферного раствора.

3. К каждому полученному раствору добавляют по $5,0 \text{ см}^3$ $0,1M$ раствора HCl , вновь определяют pH . По уравнению рассчитывают буферную емкость растворов.

Оформляют работу, заноса данные и результаты расчётов в таблицу 4.2.

Таблица 4.2.

№	V 0,1M CH_3COOH	V 0,1M CH_3COONa	Значение pH				Буф ёмк
			выч	опыт	разб	подкисл	
1							
2							
3							

Отчёт о работе. 1. Построить зависимость $E = f(pH_a)$ и оценить наклон $\Delta E / \Delta pH$. 2. Рассчитать буферную ёмкость растворов.

Контрольные вопросы

1. Каков механизм действия фосфатной буферной системы при добавлении небольших количеств:
 - а) сильной кислоты;
 - б) сильного основания?
2. Приведите примеры буферных систем, встречающихся в растительных и живых организмах.
3. Рассчитайте соотношение компонентов фосфатной буферной системы, pH которой должна составлять 6,81. Концентрации компонентов принять равными.
4. Рассчитайте pH буферной системы, полученной сливанием растворов: 40 мл $0,1n$ NH_4OH и 60 мл $0,1n$ NH_4Cl .

РАЗДЕЛ 5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Работа №1. Измерение электропроводности растворов электролитов

Цель работы. 1. Практическое ознакомление с классическим методом определения электропроводности раствора электролита и степени электролитической диссоциации растворённого вещества. 2. Определение удельной электропроводности растворов уксусной кислоты различной концентрации. 3. На основании полученных экспериментальных данных вычислить: а) эквивалентную электропроводность указанных выше растворов; б) степень электролитической диссоциации тех же растворов; в) константу электролитической диссоциации уксусной кислоты. 4. Практическое ознакомление с кондуктометрическим методом титрования. 5. Определение эквивалентных точек для сильной и слабой кислот при их совместном присутствии в растворе.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Удельная электропроводность

Под прохождением электрического тока через вещество понимают движение электрических зарядов от одного полюса к другому под действием внешнего электрического поля. Способность веществ проводить электрический ток – **электрическая проводимость**. Проводники электрического тока делятся на проводники первого и второго рода. К проводникам первого рода относятся металлы и их сплавы, графит, некоторые тугоплавкие окислы и другие материалы; проводниками второго рода называют растворы кислот, щелочей и солей, расплавленные соли и кристаллы некоторых твёрдых солей (например хлорида натрия и хлорида калия).

Электрический ток в проводниках первого рода не связан с переносом вещества к электродам, а в проводниках же второго рода – электролитах – электрический ток является следствием движения ионов в электрическом поле, сопровождающегося разрядкой их на электродах.

Электрическую проводимость раствора можно характеризовать как величину, обратную его сопротивлению.

Сопротивление проводника электрическому току выражают формулой:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (5.1)$$

где R – сопротивление электрическому току, в Ом; ρ – удельное сопротивление; l – длина проводника, в см; S – поперечное сечение проводника, в см².

$$L = \chi \cdot \frac{S}{l}. \quad (5.2)$$

Если $S = 1 \text{ м}^2$, а $l = 1 \text{ м}$, то $L = \chi$.

Т.о. по физическому смыслу удельная электрическая проводимость – это величина обратная сопротивлению столба раствора длиной 1 м и площадью сечения 1 м².

Единицей электрической проводимости является **сименс** (См), равный электрической проводимости проводника, имеющего сопротивление 1 Ом.

Эквивалентная электропроводность

Эквивалентной электрической проводимостью λ_v называется электрическая проводимость объёма раствора, содержащего 1 кмоль растворённого вещества и помещённого между электродами, находящимися на расстоянии 1 м друг от друга.

Из этого следует, что эквивалентная электропроводность равна произведению удельной электрической проводимости на число кубических метров раствора V , в которых содержится 1 кмоль электролита:

$$\lambda_v = \chi V. \quad (5.3)$$

Концентрация вещества C связана с объёмом раствора V соотношением

$$V = 1/C. \quad (5.4)$$

Величина $V = 1/C$ называется разведением или разбавлением раствора и показывает объём раствора (в м^3) данной концентрации, в котором содержится 1 кмоль растворённого вещества.

С учётом концентрации уравнение для эквивалентной электрической проводимости запишется в виде

$$\lambda_v = \frac{\chi}{C}. \quad (5.5)$$

Эквивалентную электрическую проводимость выражают в $\text{См} \cdot \text{м}^2$.

Эквивалентная электропроводимость растворов слабых электролитов повышается при их разбавлении благодаря тому, что количество электролита между электродами остаётся постоянным, а число ионов, образующихся при разбавлении, увеличивается, причём все ионы остаются между электродами, участвуя в переносе электричества. Следовательно, возрастание эквивалентной электрической проводимости раствора данного электролита при разбавлении определяется степенью электролитической диссоциации и вместе с ней по мере разбавления стремится к пределу, после чего остаётся постоянной. Это предельное значение электропроводности называется электропроводностью при бесконечном разбавлении и обозначается λ_∞ . Электропроводность при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей катиона и аниона:

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_- \quad (5.6)$$

где λ_+ и λ_- – проводимости катиона и аниона, которые получили название подвижностей катиона и аниона.

Определив эквивалентную электрическую проводимость раствора и значение подвижности ионов, можно вычислить степень диссоциации по формуле:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} \quad (5.7)$$

Таким образом, степень электролитической диссоциации слабого электролита при данном разбавлении равна отношению эквивалентной электрической проводимости при этом разбавлении к эквивалентной проводимости при бесконечном разбавлении.

Эквивалентная электропроводность λ_v легко может быть определена экспериментальным путём, а λ_{∞} можно рассчитать по таблицам. Зная α , с помощью закона разведения Оствальда рассчитывают и константу диссоциации:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (5.8)$$

Таким образом, константу диссоциации раствора электролита с общей концентрацией C вычисляют из результатов измерения электропроводности раствора. Уравнение (5.8) является справедливым только для разбавленных растворов, когда силами межионного взаимодействия можно пренебречь.

Измерение электропроводности растворов электролитов

Измерение электропроводности раствора электролита называется **кондуктометрией** (от англ. «to conduct» – проводить). Для подобных измерений созданы специальные приборы – **кондуктометры**. Так как электропроводность – величина, обратная сопротивлению электрическому току, то для её измерения сравнивают сопротивление данного раствора

электрическому току с каким-либо известным сопротивлением. Для этого применяют так называемый мост Уитстона (рис. 5.1.), в основе которого схема из четырёх сопротивлений

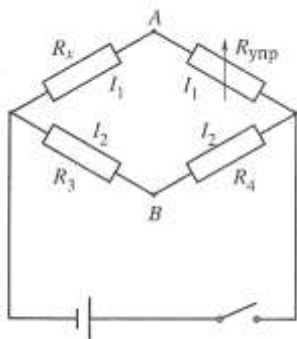


Рис. 5.1.

соотношения:

$$I_1 R_x = I_2 R_3, \quad I_1 R_{упр} = I_2 R_4, \quad (5.9)$$

откуда измеряемое сопротивление равно

$$R_x = \frac{R_3 R_{упр}}{R_4}. \quad (5.10)$$

Зная его и параметры ячейки (l , S), нетрудно найти удельную и эквивалентную электропроводность:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS}, \quad \lambda = \frac{\chi}{C_{эkv}}. \quad (5.11)$$

Кондуктометрическое титрование

Точку эквивалентности определяют по резкому излому кривой зависимости электропроводности от объема титранта. При этом могут быть использованы все типы реакций (нейтрализации, осаждения, комплексообразования), при

Исследуемый раствор помещают в кондуктометрическую ячейку, после чего этот раствор служит одним из сопротивлений схемы, а именно сопротивлением R_x .

Ещё одно сопротивление является переменным ($R_{упр}$). Изменяя его, добиваются того, чтобы разность потенциалов между точками А и В обратилась в ноль.

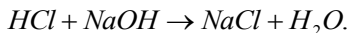
Тогда выполняются



которых достаточно резко изменяется электропроводность. Три примера кривых титрования приведены на рисунке 5.2.

Рис. 5. 2

Чтобы объяснить первую кривую, обратимся к реакции



При добавлении в ячейку NaOH подвижные ионы H^+ связываются с гидроксил-ионами и заменяются на менее подвижные ионы Na^+ . Поэтому электропроводность ячейки снижается и в критической точке титрования ($V_{\text{КТТ}}$) она минимальна. Далее при добавлении избыточных количеств ионов Na^+ и OH^- , которые уже ни с чем не связываются и ничего не замещают, а просто накапливаются в ячейке, электропроводность снова повышается.

При титровании слабого электролита (рис. 5.2, б) небольшой подъём κ наблюдается задолго до $V_{\text{КТТ}}$ — из-за того, что увеличивается степень диссоциации электролита. Но после $V_{\text{КТТ}}$ проводимость начинает увеличиваться гораздо быстрее.

Для получения резкого излома на кривой титрования следует учитывать эффект разбавления. Его сводят к минимуму, титрованием больших объемов (100 см^3) исследуемого вещества концентрированным раствором титранта из микробюретки ($2 - 5 \text{ см}^3$). Для получения надежных результатов следует учитывать различные факторы, влияющие на электропроводность (константа диссоциации, подвижность ионов, ионная сила раствора и т. д.). При правильном подборе титранта и

растворителя создают благоприятные условия кондуктометрического титрования.

Достоинства: возможность раздельного определения смесей кислот и оснований, титрование мутных и окрашенных растворов при точности 2 %.

Аппаратура и принадлежности для кондуктометрии

Настольный кондуктометр HI 2300

1. Описание прибора

HI 2300 – настольный измеритель электропроводности, общей минерализации, NaCl, температуры на базе микропроцессора. Внешний вид передней панели прибора изображён на рисунке 5.3.



Рис. 5.3. Передняя панель кондуктометра HI 2300

1. Жидкокристаллический экран.
2. Кнопка [CAL/CALT] для входа в режим калибровки.
3. Кнопка [CFM] для подтверждения значений.
4. Кнопка [▼/SETUP] для движения вниз или (с [ALT]) для входа в режим настройки.

5. Кнопка [$\blacktriangle$ /GLP] для движения вверх или (с ALT) для просмотра данных калибровки.
6. Кнопка [ATC/TC] для выбора режима температурной компенсации или (с [ALT]) для просмотра значения температурного коэффициента.
7. Кнопка [ALT] для изменения функций кнопок.
8. Кнопка [LOCK] для замораживания текущего диапазона на экране.
9. Кнопка [RANGE] для выбора диапазона измерений.
10. Кнопка [ON/OFF] для включения и выключения прибора.

2. Калибровка электропроводности/общей минерализации

Калибровка проводится по одной точке. Вы можете выбрать точку для калибровки из следующих значений: 0,0; 84,0 мкСм, 1413 мкСм, 5,00 мСм, 12,88 мСм, 80,0 мСм, 111,8 мСм.

Для входа в режим калибровки электропроводности выберите диапазон ЕС и нажмите кнопку [CAL].

Внимание!

Значение общей минерализации автоматически выводится из значения электропроводности, поэтому отдельную калибровку общей минерализации проводить не нужно. Нажатие [CAL] при выбранном диапазоне TDS не будет иметь никаких последствий.

Прополощите шуп для удаления пузырьков в некотором количестве калибровочного раствора или деионизированной воды. Опустите шуп в раствор. Отверстия в патроне шупа должны погрузиться полностью. Постучите по шупу для удаления пузырьков воздуха из патрона. Для нулевой калибровки просто оставьте сухой шуп на воздухе.

Высветятся символы <BUF> и <CAL>. В верхней части экрана появится неоткалиброванное значение электропроводности. В нижней части экрана будет буферное значение. Замигает символ стабильности <~>.

При необходимости выберите желаемое значение кнопками [▼] и [▲]. Если символ стабильности <~> перестал мигать, значит показания стабилизировались. На экране начнёт мигать символ <CFM>, требуя подтвердить значение.

Для подтверждения калибровки нажмите [CFM]. Если всё в порядке, прибор покажет сообщение <Stor Good> и вернётся в режим измерений.

Внимание!

- 1) Если неоткалиброванное значение слишком далеко от ожидаемой величины, калибровка не будет распознана. Индикатор <CFM> не появится; мигают символы <~> и <BUF>, сигнализируя о неправильном или загрязнённом калибровочном растворе.
- 2) Для достижения наилучших результатов выбирайте буферный раствор с электропроводностью, близкой к измеряемому образцу.
- 3) Для уменьшения электромагнитных помех используйте пластмассовые мензурки.
- 4) Во время калибровки прибор использует значение компенсационного коэффициента, равное 1,90 %/°C. Если в пункте настройки <tc> было установлено другое значение, при выходе из режима калибровки значение в верхней части экрана может не совпадать с номинальным буферным значением.
- 5) Вы можете установить значение константы ячейки непосредственно, не проводя процедуру калибровки. Для установки константы ячейки войдите в режим настройки и выберите <CEL>.

3. Порядок работы

2. Включите прибор нажатием кнопки [ON/OFF].
3. Опустите щуп в исследуемый раствор. Отверстия в патроне щупа должны погрузиться полностью. Постучите по щупу для удаления пузырьков воздуха из патрона.
4. При необходимости несколько раз нажмите кнопку [RANGE] для вывода на экран необходимого диапазона

измерений (электропроводности – отображается символом $\mu\text{S}/\text{m}$; общей минерализации – ppm или g/l; или NaCl - %).

5. Подождите некоторое время, пока показания стабилизируются. В верхней части экрана будет показано измеренное значение в выбранном диапазоне, а в нижней – температура.

Внимание!

- 1) Если прибор показывает “----”, значит, значение находится за пределами диапазона.
- 2) Если показания нестабильны, мигает индикатор стабильности “~”.
- 3) Перед проведением измерений убедитесь в том, что прибор откалиброван.
- 4) Если измерения проводятся последовательно в разных образцах, для точности рекомендуем тщательно прополоскать щуп в деионизированной воде между образцами.
- 5) Значение общей минерализации (TDS) получается умножением значения электропроводности на коэффициент общей минерализации, по умолчанию равный 0,50. Вы можете изменить коэффициент в режиме настройки, выбрав пункт <tdS>.
- 6) Если Вам нужно использовать альтернативную функцию кнопок (SETUP, TC, GLP, CALT), нажмите кнопку [ALT] и, держа её нажатой, нажмите вторую кнопку.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт № 1. Определение константы диссоциации слабого электролита методом электропроводности

Реактивы.

1. CH_3COOH , 0,1 М раствор.

Посуда.

1. Цилиндр мерный вместимостью 50 см³.

2. Пипетки градуированные вместимостью 10 см³.

Аппаратура.

1. Кондуктометр.

Описание работы

Перед измерениями измерительный сосуд и электроды промыть дистиллированной водой и исследуемым раствором. В сосуд заливают 60 мл 0,1н раствора уксусной кислоты и измеряют электропроводность. Затем отливают половину раствора из сосуда и доливают такой же объём дистиллированной воды и опять измеряют сопротивление. Разбавление повторяют ещё два раза. Результаты измерений заносят в таблицу 5.1.

Таблица 5.1.

$C, \text{ кмоль/м}^3$	$V, \text{ м}^3/\text{кмоль}$	$\chi, \text{ См/м}^{-1}$	$\lambda, \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль}$	α	$K_{\text{дис}}$

Вычисления. На основании результатов опыта для всех исследованных растворов уксусной кислоты вычисляют величины удельной и эквивалентной электропроводности и степень диссоциации растворов уксусной кислоты различной концентрации. Эквивалентная электропроводность раствора уксусной кислоты в воде при бесконечном разбавлении и температуре 25 °С $\lambda_{\infty} (\text{CH}_3\text{COOH})$ вычисляется как сумма подвижностей катиона H^+ и аниона CH_3COO^- , т.е. $34,98 + 4,09 = 39,07 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$.

Вычисленные значения χ и λ наносят на график, откладывая по оси абсцисс разбавление V , а по оси ординат – соответствующие значения χ и λ .

Вычисляют среднее арифметическое значение $K_{\text{дис}}$, сравнивают со справочным и рассчитывают ошибку.

Отчёт о работе. 1. Сделать чертёж схемы кондуктометра. 2. Сделать записи результатов наблюдений и вычислений. 3. Вычислить величины C , χ , λ , α и K . 3. По данным таблицы построить графическую зависимость $\lambda - f(V)$ и $\chi - f(V)$.

Контрольные вопросы

1. Что такое удельная и эквивалентная электропроводности?
2. Объяснить взаимосвязь удельной и эквивалентной электропроводности.
3. Что такое подвижность ионов?
4. Как изменяется удельная электропроводность с разбавлением раствора?
5. Как изменяется эквивалентная электропроводность с разбавлением раствора?
6. Изменяется ли константа электролитической диссоциации с разбавлением раствора?

Опыт № 2. Кондуктометрическое титрование смеси хлороводородной и уксусной кислот

Сущность работы. Определение основано на последовательном взаимодействии с раствором сильного основания NaOH кислот, отличающихся друг от друга степенью ионизации (рис. 5.2). В первую очередь взаимодействует сильная кислота, что вызывает резкое понижение электрической проводимости раствора вследствие связывания водородных ионов. При титровании слабой кислоты проводимость обычно возрастает, так как вместо слабого электролита образуется хорошо диссоциирующая соль. И, наконец, после точки эквивалентности проводимость резко возрастает благодаря появлению в растворе гидроксильных ионов, обладающих высокой подвижностью. Объём V_1 на рисунке 3.1-в соответствует оттитровыванию HCl, объём V_2 – оттитровыванию суммы HCl и CH_3COOH .

Реактивы.

1. Гидроксид натрия, 0,1 М раствор.
2. Хлороводородная кислота, 0,5 М титрованный раствор.

Посуда.

1. Колбы мерные вместимостью 50 см³.
2. Пипетки градуированные вместимостью 10 см³.

Аппаратура.

1. Установка для кондуктометрического титрования в комплекте с кондуктометром.

Ход определения

Стандартизация раствора NaOH по HCl. В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 10 см³ титрованного раствора HCl, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают 10 мл полученного раствора в электролитическую ячейку, добавляют дистиллированную воду до полного погружения электродов, включают магнитную мешалку и начинают титрование, приливая раствор NaOH порциями по 0,5 см³. После приливания каждой порции титранта измеряют удельную электропроводность в растворе. Титрование продолжают до тех пор, пока не обнаружат излом на кривой титрования, после чего измеряют электропроводность ещё в 4 – 5 точках. По полученным данным строят кривую титрования в координатах показание прибора – объём титранта, см³. Находят объём титранта в точке эквивалентности и рассчитывают концентрацию раствора NaOH.

Анализ исследуемого раствора. Исследуемый раствор, содержащий смесь HCl и CH₃COOH, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Пипеткой отбирают 10 см³ полученного раствора в электролитическую ячейку, добавляют воду до полного погружения электродов и включают мешалку. Титруют раствором NaOH, приливая его порциями по 0,5 см³ и в каждой точке записывая удельную электропроводность раствора. Титрование прекращают после того, как будут обнаружены два излома на кривой титрования как на рисунке 3.1-в. Строят кривую титрования, по которой находят V₁ и V₂ – объёмы титранта в первой и второй точках эквивалентности: V₁

соответствует нейтрализации HCl , а $(V_2 - V_1)$ – нейтрализации CH_3COOH .

Отчёт о работе. 1. Сделать чертёж схемы кондуктометра. 2. Сделать записи результатов наблюдений и вычислений. 3. Построить кривые титрования.

Контрольные вопросы и задания

1. Указать размерности удельной и эквивалентной электропроводности.
2. Составить уравнения реакций, на которых основано определение хлороводородной и уксусной кислот при их совместном присутствии в растворе.
3. Объяснить влияние концентрации анализируемого раствора на эквивалентную электропроводность.
4. Объяснить методику расчёта концентраций хлороводородной и уксусной кислот в смеси по данным кондуктометрического титрования.

РАЗДЕЛ 6. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Работа № 1. Калибровка мембранного электрода с нитратной функцией и определение углового коэффициента градуировочного графика

Цель работы. 1. Изучить электродную функцию нитратного электрода в заданном интервале концентрации. 2. Определить чувствительность электрода. 3. Научиться определять концентрацию нитрат-ионов в сырых растительных образцах.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Потенциометрия

Потенциометрические методы являются наиболее распространёнными методами, применяемыми в различных областях науки, технологических процессах.

Потенциометрический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, используют для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико–химических величин.

В потенциометрии обычно применяют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом). Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется индикаторным. Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется электродом сравнения. Величину ЭДС можно рассчитать по разности потенциалов этих электродов. Зависимость величины электродного потенциала (ЭП) от активности ионов в растворе выражается уравнением Нернста

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a(c \cdot f), \quad (6.1)$$

где E_0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/моль·К); T – абсолютная температура; n – число электронов (e), участвующих в реакции; c – концентрация, моль/дм³; f – коэффициент активности.

Так как в потенциометрии используются разбавленные растворы, где $f = 1$, то активность (a) заменяют на концентрацию (c). Если перейти от $\ln$ к $\lg$, то при $T = 298$ К (25 °С) уравнение (3.6) запишется так:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg c. \quad (6.2)$$

Электроды

В потенциометрическом методе анализа используют два основных класса электродов:

- электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов, так называемые **электронообменные** (электроды первого, второго рода и окислительно-восстановительные);
- электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называют **мембранными**, или **ионообменными**, их называют также **ионоселективными**.

Обратимые электроды – электроды, у которых скачки потенциалов зависят от концентрации в соответствии с термодинамическими уравнениями. На обратимых электродах быстро устанавливается равновесие, и скачки потенциалов остаются неизменными во времени. При прохождении электрического тока скачки потенциалов не должны значительно изменяться; а после выключения тока быстро должно устанавливаться равновесие. Электроды, не удовлетворяющие этим требованиям, называются необратимыми. В потенциометрии используют обратимые электроды.

Электроды I рода – электроды, находящиеся в равновесии с катионами, одноименными с металлом, и обратимые по отношению к ним. Простейший электронообменный электрод – металлическая пластинка, погруженная в раствор или расплав электролита Zn/Zn^{2+} ; Cu/Cu^{2+} и т. д.

В качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод – электрод I рода – $\text{Pt}(\text{H}_2)/2\text{H}^+$. Его потенциал определяется величиной рН и при комнатной температуре равен:

$$E = E_0 + 0,059 \lg[\text{H}^+] = -0,059 \text{pH} . \quad (6.3)$$

Стандартный водородный электрод неудобен в работе, его заменяют электродами II рода – насыщенным каломельным электродом (н.к.э.) и хлорсеребряным (х.с.э.) (рис. 6.1, а - в).

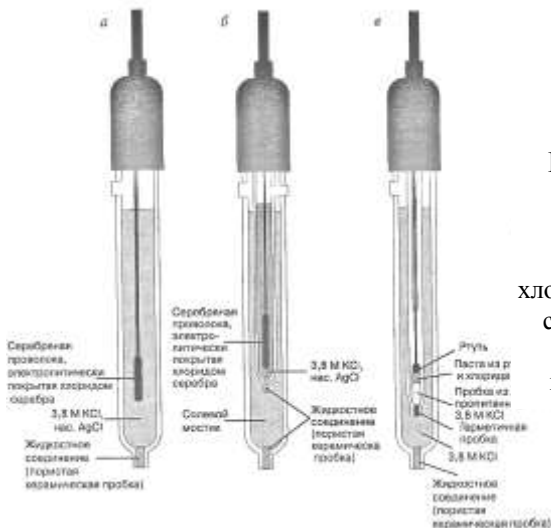
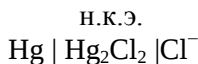
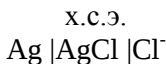


Рис. 6.1. Электроды сравнения.

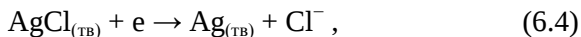
а – хлорсеребряный электрод; *б* – хлорсеребряный электрод с двойным жидкостным соединением; *в* – каломельный электрод

Электроды II рода – электроды, состоящие из металлической пластинки, покрытой малорастворимой солью этого металла, и обратимые по отношению к анионам соли.



Концентрация Cl^- поддерживается на определенном уровне путем добавления раствора хорошо растворимой соли с тем же анионом (чаще KCl). Отличительной особенностью электродов сравнения, применяемых в аналитической практике, является простота изготовления (доступность), воспроизводимость потенциала и низкий температурный коэффициент. Этим требованиям отвечают х.с.э. и н.к.э.

Хлорсеребряный электрод (х.с.э.) – электрод, чувствительный к анионам Cl^- , которые образуют осадки с катионами металла электрода (Ag^+). Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую равномерным слоем AgCl , который хорошо проводит электрический ток (рис. 3.3, а, б). Проволоку погружают в насыщенный раствор KCl . В растворе устанавливается равновесие



т.е. его потенциал определяется концентрацией Cl^- – ионов. Потенциал данного хлорсеребряного электрода равен +0,201 В. При концентрации KCl 0,1 н он равен +0,29 В, а при 1,0 н – 0,24 В.

Насыщенный каломельный электрод (н.к.э.) изготовлен на основе металлической ртути и каломели Hg_2Cl_2 (рис. 3.3, в). Электрохимическое уравнение, характеризующее поведение электрода, описывается полуреакцией



Так же, как и в случае х.с.э. потенциал зависит от концентрации Cl^- –ионов. При использовании в качестве электролита насыщенного раствора KCl , потенциал электрода равен +0,244 В. Для 1 н раствора KCl $E = 0,280$ В; для 0,1 – 0,334 В.

Ионоселективные электроды – это электроды, обратимые по катионам или анионам, сорбируемыми твердой или жидкой мембраной. Они делятся на группы:

- стеклянные электроды;
- твердые электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной;
- жидкостные электроды (на основе ионных ассоциативов, хелатов металлов или нейтральных лигандов);
- газовые электроды;

- электроды для измерения активности (концентрации) биологических веществ.

Мембранные электроды имеют форму пластинок из ионообменного материала, контактирующих с двумя растворами электролита $\text{MX}_1(\text{c}_1)/\text{мембрана}/\text{MX}_2(\text{c}_2)$.

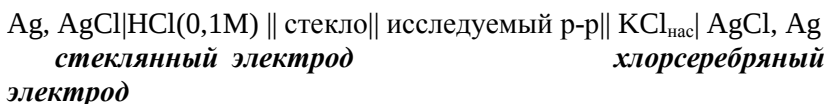
Среди ионоселективных электродов наибольшее применение получил стеклянный электрод, предназначенный для измерения pH (рис. 6.2.).



Рис. 6.2.

Комбинированный стеклянный электрод

Токоотводом служит хлорсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра. К токоотводу припаивают изолированный, экранированный провод. Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения. Применяемую при этом электрохимическую цепь можно записать следующим образом



Потенциал стеклянного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле с ионами водорода из раствора. Энергетическое состояние ионов в стекле

и растворе различно. Это приводит к тому, что ионы водорода так распределяются между стеклом и раствором, что поверхности этих фаз приобретают противоположные заряды между стеклом и раствором возникает разность потенциалов, значение которой зависит от рН раствора.

В лабораторной практике стеклянные электроды применяют, как правило, для измерения рН. Перед началом работы стеклянные электроды следует выдержать некоторое время в 0,1 М растворе HCl. Ни в коем случае нельзя вытирать стеклянный шарик, так как это может разрушить гелиевую поверхность электрода. Категорически запрещается царапать поверхность электрода острыми предметами, так как толщина стеклянного шарика составляет десятые доли миллиметра и это выведет из строя чувствительный элемент.

Ион-селективный мембранный электрод – это полуэлемент, состоящий из ионселективной мембраны, внутреннего раствора и внутреннего электрода сравнения (рис. 6.3.). Такой электрод позволяет определять активности одних ионов в присутствии других; анализируемый раствор обычно является водным. Вторым полуэлементом в паре с ион-селективным электродом является внешний электрод сравнения, контакт между ними осуществляется с помощью солевого мостика. Обычно используют электроды сравнения с двойным жидкостным соединением (рис. 6.3.).

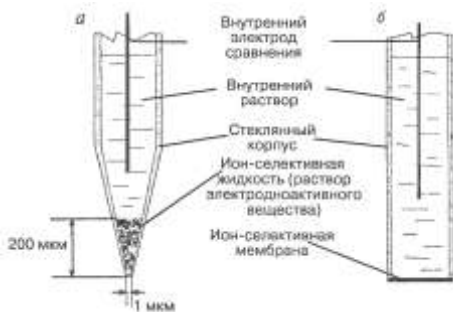
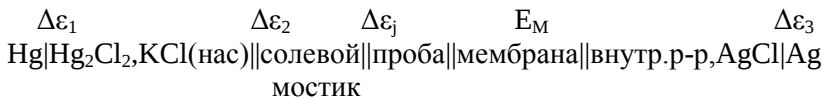


Рис. 6.3. Ион-селективные электроды.

а – микроэлектрод;
б – мембранный электрод.

Схема электрохимической ячейки с ион-селективным индикаторным электродом:



Разность потенциалов, измеренная между двумя электродами сравнения, состоит из суммы локальных разностей потенциалов:

$$E = (\Delta\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon_2 + \Delta\varepsilon_3) + \Delta\varepsilon_j + \Delta\varepsilon_M = \Delta\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon_j + E_M \quad (6.6)$$

где $\Delta\varepsilon_0$ – потенциал электрода сравнения, не зависящий от концентрации определяемого иона, $\Delta\varepsilon_j$ – потенциал жидкостного соединения, а $\Delta\varepsilon_M$ – мембранный потенциал E_M .

Для мембраны, идеально селективной по отношению к определяемому иону А, равновесный мембранный потенциал определяется соотношением активностей иона А в контактирующих растворах:

$$E_M = \frac{RT}{n_A F} \ln \frac{a_A'}{a_A''} \quad (6.7)$$

где a_A' – активность иона А в растворе пробы, a_A'' – активность иона А во внутреннем растворе, n_A – заряд иона А.

Поскольку a_A'' во внутреннем растворе постоянна, уравнение для потенциала мембранного электрода имеет вид

$$E = \text{const} + S \lg a_A' \quad (6.8)$$

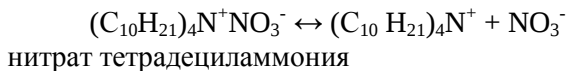
где S – угловой коэффициент градуировочного графика (крутизна электродной функции $\Delta E / \Delta \lg a_A'$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

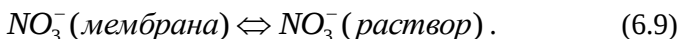
Опыт №1. Калибровка мембранного электрода с нитратной функцией

Сущность работы. Нитрат-селективный электрод представляет собой пластмассовую трубку, на нижний конец которой прикреплена мембрана. Внутри электрода находится стандартный раствор, содержащий KNO_3 (0,1M) и KCl (0,005M). Мембрана представляет собой пористую полимерную плёнку, пропитанную раствором жидкого анионообменника. В качестве полимерной матрицы чаще всего используют поливинилхлорид, в качестве анионообменника используется четвертичная аммониевая соль состава $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{N}^+\text{NO}_3^-$, растворённая в органическом растворителе, например, дибутилфталате.

В органическом растворителе соль может частично диссоциировать:



Анион NO_3^- сильнее гидратируется водой, чем сольватируется органическим растворителем, высокомолекулярный катион $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{N}^+$, напротив сильнее сольватируется, чем гидратируется. Поэтому в водную фазу могут выходить только нитрат-ионы. То есть мембрана участвует в обмене нитрат-ионами с водным раствором и устанавливается подвижное равновесие:

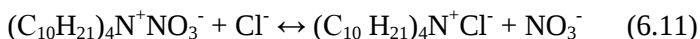


В результате перехода анионов в водный раствор поверхность мембраны приобретает положительный заряд, а приграничный водный слой – отрицательный, то есть возникает межфазный потенциал. Уравнение Нернста для потенциала нитрат-селективного мембранного электрода будет иметь вид:

$$E = \text{const} + S \lg a_{\text{NO}_3^-}. \quad (6.10)$$

Эта простая зависимость и позволяет использовать ионоселективный электрод для определения активности нитрат-иона в растворе.

Однако следует отметить, что приведённое уравнение выведено упрощённо и без учёта различных факторов, действие которых ограничивает применение электродов на практике. Электродное вещество $(C_{10}H_{21})_4N^+NO_3^-$ может со временем растворяться в водной фазе, в результате чего уменьшается его активность в мембране. Примесные ионы, содержащиеся в растворе (HCO_3^- , HSO_4^- , Cl^- и др.) могут участвовать в обменной реакции, вытесняя потенциал-определяющий ион NO_3^- из мембраны:



Вследствие этого активность ионов NO_3^- в мембране уменьшается, а в растворе увеличивается. Ион HCO_3^- всегда присутствует в дистиллированной воде, поэтому его присутствие может исказить электродную функцию в области низких концентраций.

При высоких концентрациях наблюдается экстракция потенциал-определяющих ионов в мембрану, в результате чего увеличивается активность ионов в мембране, а в растворе уменьшается.

Обычно линейный характер электродной функции сохраняется в интервале концентраций от 0,35 до 4,0 pNO_3 .

В результате подобных нарушений электродной функции градуировочные графики искажаются (рис. 6.4.).

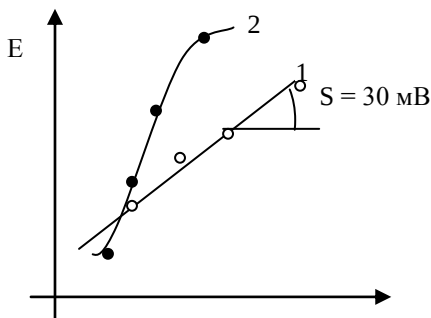


Рис. 6.4. Градуировочные графики.

1 — снижение наклона прямой (частичная потеря электродной функции);
2 — S — образный характер (полная потеря электродной функции).

$$-lg a$$

Таким образом, применение ионоселективных электродов может иметь ограничения и требует тщательной калибровки. Калибровку электрода проводят ежедневно. По данным строят график в координатах $E(\text{мВ}) - (-\lg C)$. Графическим путём определяют чувствительность электрода как наклон электродной функции:

$$S = \frac{\Delta E}{\Delta(-\lg C)} \quad (6.4.)$$

Сравнивают опытное значение с теоретическим ($S = 58 \text{ мВ}$ при 20°C , $S = 59 \text{ мВ}$ при 25°C). Рассчитывают процент отклонения. Если отклонения не превышают 10% отн., то электрод можно использовать в анализе.

Реактивы.

1. Стандартный раствор нитрата калия (0,1 М).
2. Раствор сульфата калия 1М.
3. $\text{H}_2\text{O dist}$.

Посуда.

1. Мерный цилиндр на 50 см³.
2. Мерная колба на 1 дм³.

Аппаратура.

1. рН-метр.
2. Нитрат-селективный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения.

Подготовка электрода к работе. Подготовка электрода к работе проводится в соответствии с паспортом, прилагаемым к нему. В промежутках между работой нитратный мембранный электрод хранят в растворе 10^{-3} М KNO_3 , а электрод сравнения – в дистиллированной воде.

Построение градуировочного графика и измерение концентрации нитрат-иона. Готовят растворы с $p\text{NO}_3$ 2,0; 3,0 и 4,0. Для этого исходный стандартный 0,1 М раствор нитрата

калия ($p\text{NO}_3$ 1,0) разбавляют в 10 раз 1М раствором сульфата калия. Полученный раствор с $p\text{NO}_3$ 2,0 разбавляют в 10 раз 1М раствором сульфата калия и, наконец, полученный раствор с $p\text{NO}_3$ 3,0 разбавляют в 10 раз 1М раствором сульфата калия.

Приготовленные растворы наливают в четыре чистых сухих стаканчика и измеряют потенциал нитрат-селективного электрода относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, перенося электроды из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией. Данные заносят в таблицу 6.1 и строят градуировочный график в координатах E (мВ) – $p\text{NO}_3$.

Таблица 6.1.

Концентрация раствора, моль/л				
$p\text{NO}_3^-$				
E , мВ				

По данным таблицы 6.1. строят график в координатах $E(\text{мВ})$ – $(-\lg C)$. Графическим путём определяют чувствительность электрода как наклон электродной функции.

Сравнивают опытное значение с теоретическим. Рассчитывают процент отклонения. Если отклонения не превышают 10% отн., то электрод можно использовать в анализе.

Отчёт о работе. 1. Сделать записи результатов наблюдений и вычислений. 2. Построить графическую зависимость $E(\text{мВ})$ от $(-\lg C)$. 3. Рассчитать процент отклонения чувствительности электрода от теоретически возможного и сделать вывод о возможности использования электрода в анализе.

Опыт № 2. Определение нитрат-иона в сырых растительных образцах с помощью ионоселективного электрода

Сущность метода. Метод основан на определении концентрации нитратов с помощью ионоселективного электрода в солевой суспензии 1 %-ного раствора алюмокалиевых квасцов при соотношении проба:экстрагент, равном для сырого растительного материала 1:4, для почвы – 1:2,5.

Реактивы.

4. Алюмокалиевые квасцы ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1 % раствор.
5. $\text{H}_2\text{O dist.}$

Посуда.

3. Фарфоровая ступка с пестиком.
4. Мерный цилиндр на 50 см³.
5. Химические стаканы.

Аппаратура.

3. pH-метр.
4. Весы технические.
5. Нитрат-селективный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения.

Ход определения

Подготовка к анализу растительных образцов. Сырой растительный материал после отбора средней пробы предварительно режут на части до 2 см, затем навеску массой 6,25 г помещают в фарфоровую ступку, наливают 25 мл 1 %-ного раствора алюмокалиевых квасцов, растирают до однородной массы в течение 3 мин. Полученную массу переливают в технологические ёмкости и измеряют ЭДС. По градуировочному графику находят значение $pC_{\text{NO}_3^-}$. После каждого замера электроды промывают дистиллированной водой и промокают фильтровальной бумагой.

Содержание азота нитратов в исследуемых объектах (в мг на 1 кг объекта) находят для растений при соотношении навески к экстрагирующему раствору 1:4 на основе формулы:

$$N - \text{NO}_3 = 10^{(4,75 - p\text{NO}_3^-)}.$$

Все данные заносят в таблицу 6.2.

Таблица 6.2.

№	Исследуемый объект	Масса навески	Е, мВ	Концентрация нитрат-иона, моль/л.	Содержание азота нитратов мг/кг

Отчёт о работе. 1. Сделать записи результатов наблюдений и вычислений. 2. Построить градуировочный график в координатах Е (мВ) – pNO_3 .

Контрольные вопросы

1. Как возникает потенциал на поверхности мембраны? Можно ли его измерить?
2. Из каких электродов состоит гальваническая цепь для определения концентрации ионов NO_3^- ?
3. Что такое ЭДС элемента и от чего она зависит?
4. Какие факторы ограничивают применение мембранных электродов на практике?
5. Какая величина отклонения от электродной функции принимается?
6. Объяснить устройство мембранных ионоселективных электродов.
7. Объяснить методику пробоподготовки при потенциометрическом определении нитрат-иона в сырых растительных и почвенных образцах.

РАЗДЕЛ 7. КИНЕТИКА ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Работа № 1. Определение констант скоростей гомогенных химических реакций и энергии активации

Цель работы. 1. Ознакомиться с поляриметрическими измерениями. 2. Научиться определять константу скорости и энергию активации гомогенных химических реакций.

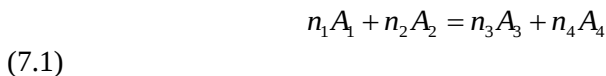
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Химические реакции протекают с различными скоростями. Например, реакция нейтрализации практически протекает мгновенно, в то время как взаимодействие водорода с кислородом при комнатной температуре и в отсутствие катализатора протекает чрезвычайно медленно. Учение о скоростях химических реакций называют *химической кинетикой*.

Если реагенты (или реагенты и катализатор) находятся в различных фазах, то реакция называется гетерогенной; если же реакция протекает в одной фазе, то называется гомогенной. Гомогенные реакции протекают в объеме, гетерогенные – на поверхности раздела фаз.

Скорость химической реакции

При протекании реакции



слева направо концентрация веществ A_1 и A_2 уменьшается, а концентрация A_3 и A_4 увеличивается.

Скорость v реакции (1) определяется как изменение концентрации реагентов в единицу времени в единице объема. При этом концентрацию обычно выражают числом молей вещества на единицу объема реакционной смеси (обычно на 1л), время – в секундах, минутах и т. п.

Скорость реакции выражают уравнением

$$v = \pm \frac{1}{n_i} \cdot \frac{dC_i}{dt} \quad (7.2)$$

где n_i и C_i – соответственно стехиометрический коэффициент и концентрация i -го реагента в момент времени t .

Скорость реакции всегда положительна. Поэтому в уравнении скорости реакции (7.2) ставят знак плюс, если скорость реакции определяют по изменению концентрации конечного вещества в единицу времени, и знак минус, если скорость определяется по изменению концентрации начального вещества.

Скорость химической реакции по закону действия масс пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Для элементарной реакции (1), протекающей слева направо (прямая реакция), скорость реакции v_1 равна

$$v_1 = k_1 C_1^{n_1} C_2^{n_2} \quad (7.3)$$

где C_1 и C_2 – концентрации веществ A_1 и A_2 в данный момент; k – коэффициент пропорциональности, который носит название **константы скорости химической реакции**.

Для элементарной реакции (7.1), протекающей справа налево (обратная реакция), скорость реакции v_{-1} равна

$$v_{-1} = k_{-1} C_3^{n_3} C_4^{n_4} \quad (7.4)$$

где k_{-1} – константа скорости обратной реакции; C_3 и C_4 – концентрации веществ A_3 и A_4 .

Константа скорости реакции численно равна скорости реакции при условии, что концентрация всех реагирующих веществ равна единице. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора и его концентрации и от среды, в которой протекает реакция.

Кинетическая классификация реакций

Молекулярность реакции. По числу молекул, участвующих в элементарном акте химического превращения, различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные. Поскольку вероятность одновременного столкновения трёх частиц мала, тримолекулярные реакции встречаются редко.

Порядок реакции. Подавляющее большинство химических реакций протекает в несколько стадий. Скорость v_1 таких реакций во многих случаях описывается эмпирическим уравнением

$$v_1 = k_1 C_1^{m_1} C_2^{m_2} \quad (7.5)$$

где показатель степени (γ_x) называется порядком реакции по данному реагенту, а сумма $\sum \gamma_x$ – общим порядком, или просто порядком реакции.

В простых случаях показатели степени совпадают со стехиометрическими коэффициентами:

$$\gamma_{n1} = n_1, \gamma_{n2} = n_2 \text{ и т. д. } \dots \quad (7.6)$$

Но при сложном механизме реакций эти величины могут различаться. Реакции могут быть нулевого, первого, второго, третьего и т. д. порядков. Возможен дробный и даже отрицательный порядок.

В таблице 7.1. в общем виде представлены реакции разных порядков и соответствующие уравнения скорости.

Скорость реакции первого порядка равна

$$-\frac{dc}{dt} = kC \quad (7.7)$$

Интегрируя уравнение (7.7), получим

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (7.8)$$

где C_0 и C – начальная и текущая концентрация вещества А.

Таблица 7.1.

Реакции 1-го порядка	$A \rightarrow P_i$	$v = kC_A$
Реакции 2-го порядка	$2A \rightarrow P_i$ $A + B \rightarrow P_i$	$v = kC_A^2$ $v = kC_A C_B$
Реакции 3-го порядка	$3A \rightarrow P_i$ $2A + B \rightarrow P_i$ $A + B + C \rightarrow P_i$	$v = kC_A^3$ $v = kC_A^2 C_B$ $v = kC_A C_B C_C$

Для односторонней химически необратимой реакции второго порядка ($A_1 + A_2 \rightarrow \text{Продукт реакции}$) скорость реакции равна

$$-\frac{dC_1}{dt} = kC_1C_2, \quad (7.9)$$

где C_1 и C_2 – текущие концентрации A_1 и A_2 .

Интегрируя уравнение (7.9), получаем

$$k = \frac{1}{t(C_2^0 - C_1^0)} \ln \frac{C_1^0(C_2^0 - C_x)}{C_2^0(C_1^0 - C_x)} \quad (7.10)$$

Если $C_1 = C_2 = C$, то уравнение (7.10) примет вид

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad (7.11)$$

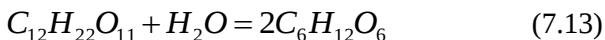
и после интегрирования

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right). \quad (7.12)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт № 1. Определение константы скорости и энергии активации реакции инверсии сахарозы

Сущность работы. При гидролизе сахарозы согласно уравнению



образуются глюкоза и фруктоза. Эту реакцию можно считать мономолекулярной, так как изменением концентрации воды можно пренебречь и считать её постоянной. Таким образом, реакция фактически протекает по первому порядку, т.е. скорость её зависит от изменения концентрации только одного вещества, сахарозы, хотя в ней участвует два вида молекул. Константа скорости данной реакции рассчитывается по уравнению для реакций первого порядка (7.8)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t},$$

где k – константа скорости реакции; C_0 – начальная концентрация вещества; C_t – концентрация того же вещества через отрезок времени t .

Концентрацию раствора в процессе реакции определяют по изменению оптической активности путём изменения угла вращения плоскости поляризации поляризметрическим методом.

Поляриметрия – метод анализа растворов оптически активных веществ, т.е. имеющих в своём составе хотя бы один асимметрический атом углерода и способных вращать плоскость поляризации луча света.

Известно, что *поляризованный свет, - такой свет, поперечные колебания которого происходят только в одной плоскости*, легко получить при помощи призмы Николя. Так, если на пути луча света поставить две такие призмы одну за другой, то при одинаковой кристаллографической ориентировке обоих николей свет, поляризованный в первом николе (поляризаторе), проходит через второй николь (анализатор). Если анализатор повернут на 90 град против параллельного его положения, то получится положение скрещенных николей, при котором весь свет, пропускаемый поляризатором, уничтожается анализатором.

В зависимости от угла между плоскостями поляризации поляризатора и анализатора за последним будет наблюдаться большая или меньшая освещённость поля. Если между николями, находящимися в скрещенном состоянии, поместить оптически активное вещество, т.е. такое, которое вращает плоскость поляризации, то поле зрения, тёмное до этого, становится светлым. Это происходит потому, что свет, вышедший из поляризатора, пройдя через вещество, изменяет направление колебаний и не является больше перпендикулярным к направлению колебаний анализатора.

Различают правовращающие и левовращающие вещества, в зависимости от направления производимого вращения. К правовращающим веществам относятся такие, которые вращают плоскость поляризации в направлении часовой стрелки, если смотреть навстречу лучу. Величину вращения плоскости поляризации веществом определяют тем углом, на который нужно повернуть анализатор, чтобы снова получить темноту, наблюдавшуюся до внесения оптически активного вещества между николями. Для однородных веществ угол вращения пропорционален длине слоя, через который проходит свет. Он также зависит от температуры и длины волны применяемого света.

Для сравнения свойств различных оптически активных веществ обычно рассматривают угол удельного вращения.

Удельным вращением $[\alpha]_D^t$ называется угол вращения плоскости поляризации, измеренный при 20°C, при прохождении света через раствор, содержащий грамм вещества в 1 см³, толщиной в один дециметр. Удельное вращение $[\alpha]$ рассчитывают по уравнению:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot g \cdot d}, \quad (7.14)$$

где α – вращение, найденное в опыте при температуре t ; l – длина трубки, в дм; g – процентное содержание растворённого вещества; d – плотность раствора.

Раствор сахарозы, оптически активного вещества, вращает плоскость поляризации вправо, растворы продуктов гидролиза – влево. По мере течения реакции правое вращение уменьшается, левое увеличивается. Отсюда и название реакции – *инверсия сахарозы*. Угол α вращения раствора пропорционален концентрации растворённых веществ. Допустим, что в начальный момент угол вращения равен α_0 , после окончания реакции α_∞ , а в данный момент времени α_t . Так как от начала реакции и до её конца всё изменение равно $(\alpha_0 - \alpha_\infty)$, то эта величина пропорциональна начальной концентрации сахарозы C_0 , а значение $(\alpha_t - \alpha_\infty)$ пропорционально концентрации сахарозы C_t . Подставив эти значения в уравнение (1), мы получим

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}. \quad (7.15)$$

Аппаратура для поляриметрии

Угол вращения плоскости поляризации измеряют **поляриметром**. На практике обычно используют полутеневой поляриметр (рис. 7.1.), состоящий из двух основных частей: поляризатора 1, поляризующего световой луч, и анализатора 2, определяющего величину угла вращения плоскости поляризации луча. Поляризатор неподвижен, а анализатор может вращаться вокруг оптической оси прибора и позволяет отсчитывать угол вращения. Между анализатором и поляризатором помещается поляриметрическая трубка 6, в которую наливают исследуемый раствор, обладающий способностью изменять плоскость поляризации. Через окуляр прибора 5 наблюдают фотометрическое поле. Перемещением окуляра добиваются резкой границы раздела между участками двойного или тройного поля. Вращением анализатора поле устанавливают на равномерное затемнение в так называемое чувствительное положение (рис. 7.2.).

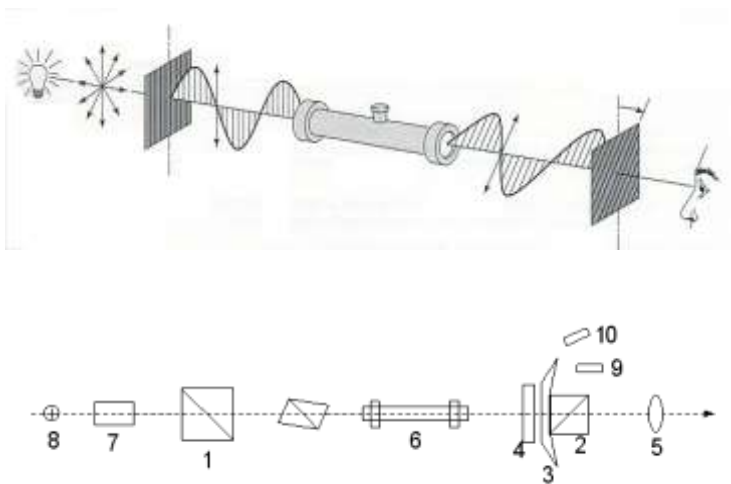


Рис 7.1. Оптическая схема поляриметра: 1 - поляризатор, 2 - анализатор, 3 - указатель, 4 - лимб, 5 - окуляр, 6 - поляриметрическая трубка, 7 - светофильтр, 8 - источник света, 9 - лупа, 10 – зеркало

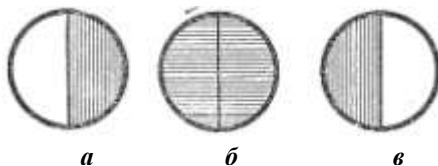


Рис. 7.2. Поле зрения в полутеневом поляриметре: *а* – крайнее правое положение; *б* – нулевое положение; *в* – крайнее левое положение

Это положение считается нулевым. Незначительное вращение анализатора в ту или иную сторону вызывает резкое изменение освещённости отдельных частей поля. Отсчёт производится по градусной шкале (рис. 7.3.).

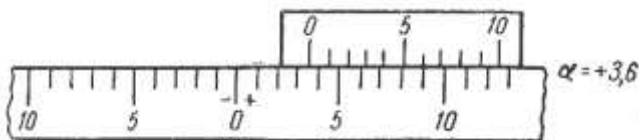


Рис. 7.3. Шкала поляриметра

На неподвижном лимбе вправо и влево от нуля нанесены деления. Цена деления 1° . Внутри лимба на подвижной втулке имеется второе отсчётное устройство, цена деления шкалы которого $0,02^\circ$. Отсчёт производят следующим образом: определяют на сколько градусов повернута шкала лимба (I) по отношению к нулевому значению второго отсчётного устройства. Затем по штрихам устройства II, совпадающим с каким-либо делением основной шкалы I, отсчитывают доли градуса.

Реактивы.

6. 20% раствор сахарозы.
7. 1н раствор HCl.
8. H_2O dist.

Посуда.

5. Мерная колба на 100 см^3 .
6. Градуированная пипетка на 10 см^3 .

Аппаратура.

1. Поляриметр.
2. Термостат.

Определение константы скорости реакции инверсии сахарозы. Работу начинают с измерения угла вращения чистого раствора сахарозы (без кислоты), для чего склянки с раствором сахарозы заданной концентрации и с раствором 1н соляной кислоты помещают в водяную баню с заданной температурой (20°C). Через 20 мин чисто вымытую поляризационную трубку несколько раз ополаскивают исследуемым раствором сахарозы, затем наполняют её этим раствором так, чтобы не оставить пузырьков воздуха, и измеряют угол вращения чистого раствора сахарозы, вращая диск анализатора. Записывают результаты отсчёта. Выливают раствор сахарозы из трубки и тщательно промывают её водой. В чистую сухую колбочку наливают пипеткой 20 мл раствора сахарозы и 20 мл раствора кислоты. Отмечают время начала и конца приливания кислоты, среднее промежуточное время принимают за начало опыта. Поляризационную трубку споласкивают приготовленной смесью и вложив в поляриметр, производят отсчёты угла вращения через заданные промежутки времени, записывая результаты в таблицу.

Например, угол вращения чистого раствора сахара $\alpha = 40,2^\circ$; следовательно, угол вращения раствора сахарозы, разбавленного в два раза, $\alpha = 20,1^\circ$. Эту величину заносят в первую строку таблицы. Так же заносят и другие отсчёты. После шестого отсчёта смесь растворов сахарозы и кислоты выливают из трубки в колбочку с остатками этой смеси и для окончания инверсии нагревают раствор на водяной бане при 60 – 70 °С в течение 20 – 30 мин, не допуская побурения его. Охлаждают смесь до заданной температуры, измеряют угол вращения её α_∞ и записывают это значение в последнюю строку таблицы.

Таблица 7.2

№	Время		Угол вращения, α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	Константа	
	Астроном	От начала				k_0	k_c

	ическое	реакции, t					
1		0					
2		5					
3		10					
4		20					
5		40					
6		60					
7		∞					

Подставляют числовые значения t_1 , $(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ и $(\alpha_t - \alpha_\infty)$ в уравнение (3) и вычисляют константу скорости инверсии для каждого момента. Полученные числовые значения константы скорости вносят в таблицу и вычисляют среднее арифметическое из них.

Определение энергии активации. Для вычисления энергии активации необходимо знать константы скорости реакции при комнатной температуре (t_1 , °C; опыт 1) и температуре термостата (t_2 , °C). Для этого помещают на 10 – 15 мин растворы сахарозы, кислоты и поляриметрическую трубку в термостат. Растворы сливают, промывают поляриметрическую трубку и быстро измеряют начальный угол вращения α_0 . Затем поляриметрическую трубку с раствором помещают в термостат. Измерения повторяют через каждые 10, 20, 40, 50 мин. Результаты измерений и расчётов сводят в таблицу 7.2.

Энергию активации рассчитывают по уравнению

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{\bar{k}_{T_1}}{\bar{k}_{T_2}}, \quad (7.16)$$

Результаты расчётов сводят в таблицу 7.3.

Таблица 7.3

Температура		Константа скорости, k_{cp}	Энергия активации E_a , Дж/моль
t, °C	T, K		

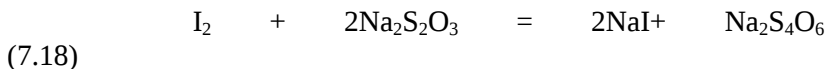
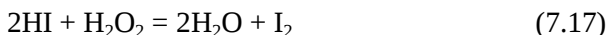
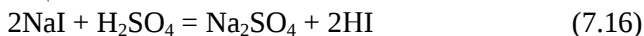
Отчёт о работе. 1. Начертить оптическую схему поляризатора.
2. Рассчитать константу скорости реакции инверсии сахарозы и значение энергии активации.

Контрольные вопросы

1. Чем обусловлена оптическая активность сахарозы?
2. Какой луч называется поляризованным?
3. Почему при скрещенных николях наблюдается затемнение поля зрения?
4. Какая величина называется удельным вращением?
5. Как зависит скорость реакции от температуры?
6. Что такое энергия активации? Как она рассчитывается?
7. Что является катализатором реакции инверсии сахарозы?

Опыт №2. Изучение кинетики окисления иодида водорода пероксидом водорода в присутствии катализатора

Сущность работы. Реакция окисления иодида водорода в кислой среде в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ является примером гомогенного катализа. Экспериментально процесс осуществляют следующим образом: к реакционной смеси $\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ при заданной температуре добавляют определенный объем пероксида водорода и тиосульфата натрия одинаковой концентрации. При этом последовательно протекают следующие реакции:



Реакции (7.17) и (7.18) протекают очень быстро, поэтому скорость всего процесса в целом определяется скоростью

медленной стадии (7.16). Поскольку иодид натрия регенерируется в ходе взаимодействия иода с тиосульфатом натрия, то содержание NaI и HI практически постоянно и, следовательно, скорость реакции (7.17) определяется только концентрацией пероксида водорода. В этих условиях процесс (7.17) описывается кинетическим уравнением реакции I порядка:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}(0)}{n_{\text{H}_2\text{O}_2}(t)}. \quad (7.19)$$

Расход пероксида водорода определяют по количеству выделенного иода (реакция (7.17)), который оттитровывают раствором тиосульфата натрия (реакция (7.18)). Уравнение (7.19) при этом можно представить в форме:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \left(\frac{V_{\text{H}_2\text{O}_2}(0)}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}(0) - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}(t)} \right), \quad (7.20)$$

где $\text{H}_2\text{O}_2(0)$ - исходный объем пероксида водорода, взятый для опыта, $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}(t)$ - объем тиосульфата натрия добавленный в реакционную смесь на момент времен и t .

Реактивы.

1. Раствор NaI с массовой долей 0,4%.
2. Раствор H_2SO_4 концентрацией 1 моль/дм³.
3. Растворы пероксида водорода и тиосульфата натрия с концентрацией 0,025 моль /дм³.
4. Раствор молибдата аммония с концентрацией 1 моль/дм³.
5. Раствор крахмала.

Посуда.

1. Колбы с притёртыми пробками на 200-250 см³.
2. Колбы для титрования вместимостью 50 см³.
3. Градуированная пипетка на 10 см³.
4. Бюретка.

Аппаратура.

1. Секундомер.
2. Термостат.
3. Термометр от 0 до 100°C.

Описание работы

1. В колбу вместимостью 200-250 см³ наливают 100 см³ раствора иодида натрия и 5 см³ раствора серной кислоты. В другую колбу вместимостью 50 см³ помещают 15 см³ раствора пероксида водорода. Колбы помещают в термостат с определенной температурой (от 18 до 40°C). Бюретку заполняют раствором тиосульфата натрия. Когда растворы в термостате примут одинаковую температуру (~ 10 минут), их сливают и добавляют из бюретки 1 см³ раствора Na₂S₂O₃ и 5 капель раствора крахмала. Содержимое колбы перемешивают, включают секундомер и отмечают время появления синего окрашивания раствора (t₁). Быстро добавляют еще 1 см³ раствора Na₂S₂O₃, перемешивают и вновь отмечают время появления синей окраски (t₂ – от начала опыта). Не выключая секундомер, операцию добавления Na₂S₂O₃ по 1 см³ повторяют еще 4 раза.

2. Опыт проводят аналогичным образом при другой температуре (указывает преподаватель).

3. Для каждого момента времен и (t₁ ... t_N) и температуры вычисляют константы скорости реакции по уравнению (7.20). Рассчитывают среднее значение константы скорости реакции (7.17) для двух температур k_{T1} и k_{T2}. Вычисляют значение энергии активации E_a процесса по уравнению 7.16., указывают размерность рассчитанной величины.

4. Опыт и расчеты повторяют (п.п. 1 - 3) для этих же температур, но в исходную смесь NaJ + H₂SO₄ вводят 0,1 см³ раствора молибдата аммония в качестве катализатора.

Результаты расчётов сводят в таблице 7.4. Делают вывод о влиянии катализатора на скорость процесса и величину энергии активации. Оформляют работу.

Таблица 7.4.

№	Без катализатора								E _a
	T ₁ =				T ₂ =				
	V	t	k	k _{ср}	V	t	k	k _{ср}	
1									
2									
3									
4									
5									
6									
	В присутствии катализатора (NH ₄) ₂ MoO ₄								
1									
2									
3									
4									
5									
6									

Отчёт о работе. 1. Сделать записи результатов наблюдений. 2. Рассчитать константу скорости реакции окисления иодида водорода пероксидом водорода в присутствии катализатора.

Контрольные вопросы

1. К какому типу каталитических процессов можно отнести реакцию окисления иодида водорода в кислой среде в присутствии $(NH_4)_2MoO_4$? Ответ пояснить.

2. К реакциям какого порядка относится реакция окисления иодида водорода пероксидом водорода в присутствии катализатора?
3. Каков механизм повышения скорости реакции катализаторами?

Учебное издание

Валентюкевич Ольга Ивановна

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие

Ст. корректор

Компьютерная вёрстка: О. И. Валентюкевич

Подписано в печать

Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать Riso.

Усл.печ.л. 8,25. Уч.-изд.л. 9,14

Тираж ... экз. Заказ №

Учреждение образования

«Гродненский государственный аграрный университет»

Л.И. №02330/0133326 от 29.06.2004

230028, г. Гродно, ул. Терешковой, 28

Отпечатано на технике издательско-полиграфического отдела

Учреждения образования «Гродненский государственный аграрный университет».

230028, г. Гродно, ул. Терешковой, 28

